Kalorimetrische Messungen an flüssigem Sauerstoff und flüssigem Stickstoff.

Inaugural-Dissertation

einer

hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der

Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

am 17. Oktober 1902

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

HEINRICH ALT

aus Untermerzbach.

München 1903.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Kalorimetrische Messungen an flüssigem Sauerstoff und flüssigem Stickstoff.

Inaugural-Dissertation

einer

hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der

Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

am 17. Oktober 1902

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

HEINRICH ALT
aus Untermerzbach.

München 1903.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

§ 1.

Einleitung.

Auf Anregung meines hochverehrten Chefs Herrn Professor Dr. Hermann Ebert unternahm ich es, eine Methode zur Bestimmung der Verdampfungswärme der flüssigen Luft sowie der Änderung derselben mit der Temperatur auszuarbeiten. Es lag zwar schon eine Bestimmung der Verdampfungswärme von flüssiger Luft von U. Behn[1]) vor. Allein dieselbe bezieht sich nur auf die Verdampfungswärme bei normalem Druck und umfasst nur zwei Versuche; auch gibt Behn die Zusammensetzung seines Flüssigkeitsgemisches nur nach Schätzung an, sodass eine umfangreichere Untersuchung über diese Konstante nicht überflüssig erscheint. Durch die Ergebnisse zahlreicher Vorversuche wurde ich zur Verwendung kleiner Flüssigkeitsmengen gedrängt. Hiebei zeigte sich nun der Misstand, dass sich bei kleinen Mengen flüssiger Luft während des Versuches die Zusammensetzung sehr bedeutend ändert; da zu einer rechnerischen Behandlung des Verdampfungsvorgangs eines seine Zusammensetzung ändernden Flüssigkeitsgemisches die Kenntnis der thermodynamischen Konstanten der einzelnen Komponenten fehlte, so unternahm ich zunächst die Bestimmung dieser Konstanten für flüssigen Sauerstoff und flüssigen Stickstoff. Hieraus ist die vorliegende Arbeit entstanden.

Herrn Professor Dr. Ebert schulde ich Dank für seinen wertvollen Rat, sowie insbesondere für die Liberalität, mit der er mir zur Ausführung der Untersuchung die Mittel des physikalischen Institutes der technischen Hochschule zur Ver-

[1]) U. Behn, Ann. d. Phys. 1. 1900. S. 270—274.

fügung stellte, desgleichen Herrn Privatdozenten Dr. K. T. Fischer für zahlreiche Auskünfte, sowie für die Unterstützung, die er mir bei der Ausarbeitung der Herstellungsmethoden der verflüssigten Gase, sowie bei der Herstellung derselben selbst zuteil werden liess.

§ 2.

Versuchs-Methoden und Anordnungen.

U. Behn hat die Bestimmung der latenten Verdampfungswärme in der Art ausgeführt, dass er ein Metallstück (Aluminium von bekannter Temperatur) in flüssige Luft warf und das Volumen des verdampften Gases bestimmte. Das Verdampfen der Flüssigkeit durch ein eingeworfenes Metallstück setzt die genaue Kenntnis der spezifischen Wärme in dem Intervall von 0^0 bis -200^0 voraus. Diese Grösse war von U. Behn[1]) schon vorher nach der Mischungsmethode bestimmt worden.

Die Messung der verdampften Flüssigkeitsmenge durch Auffangen des Dampfes — ich möchte diese Methode als „Auffangmethode" bezeichnen — begegnet mannigfachen Schwierigkeiten. Die verdampfte Masse berechnet sich hier aus vier Grössen: dem Volum des Gases, dem Druck, der Temperatur und der Dichte, die sich mit der Zusammensetzung ändert. Ersteres lässt sich bei grossem Volum sehr genau bestimmen. Auch die Bestimmung des Druckes kann hinreichend genau ausgeführt werden. Die genaue Messung der Mitteltemperatur einer grösseren Gasmasse, und eine solche muss verwendet werden, dürfte jedoch ohne Anbringung einer Mischungsvorrichtung schwierig sein nnd eine Bestimmung der Zusammensetzung des Gases erfordert eine jedesmalige Analyse, die, wenn sie zuverlässig sein soll, bei der Schichtung, die durch fraktionierte Destillation eines Flüssigkeitsgemisches eintreten wird, ebenfalls die Anwendung einer Mischungsvorrichtung voraussetzt. Gerade Fehler in dieser Grösse

[1]) U. Behn, Wied. Ann. 66. 1898. S. 237—244.

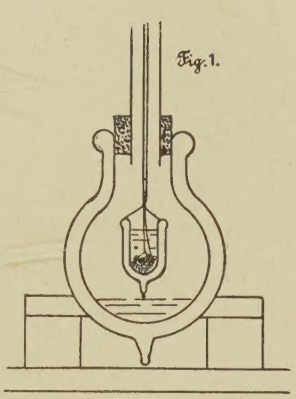
bedingen erhebliche Fehler des Resultates. Behn hat bei seinen Versuchen mit einem offenbar sehr sauerstoffreichen Gemische[1]) sehr gut übereinstimmende Resultate, 50,7 cal/g und 50,8 cal/g erhalten, die auch ihrer absoluten Grösse nach nach meinen Untersuchungen richtig sein könnten; allein aus zwei Versuchen lässt sich noch kein Urteil über die Zuverlässigkeit einer Methode bilden. Diese Umstände und die ungünstigen Resultate, die ich aus neun nach der Auffangmethode durchgeführten Versuchen erhielt, veranlassten mich, eine andere Methode auszuarbeiten.

Die Masse der verdampften Flüssigkeit bestimmte ich durch Wägung; zum Verdampfen wurde die Flüssigkeit durch elektrische Heizung gebracht, da sich auf diese Art eine einwandfreie und genaue Bestimmung der zugeführten Wärmemenge erzielen liess. Der Messung liegt dann folgende Anordnung zu Grunde. Am einen Ende des Wagebalkens hängt ein Gefäss mit der zu verdampfenden Flüssigkeitsmenge, die am anderen Wagebalken durch Gewichte ausgeglichen ist. Die Heizung erfolgt durch eine Spirale aus dünnem Draht, der durch hinreichend dünne Lametta bezw. Spiralfedern, die keinen nennenswerten Druck auf die Wage ausüben, der Strom zugeführt wird. Zur Bestimmung der zugeführten Energie dient je nach Art des zur Verfügung stehenden Instrumentariums entweder Ampèremeter und Voltmeter oder Voltmeter und Widerstandsbestimmung etc. Die Menge Flüssigkeit, die durch Wärmezufuhr von aussen verdampft wird (ich möchte diese Verdampfung hinfort als „reguläre Verdampfung“ bezeichnen), wird vor und nach dem Versuche bestimmt. Die Bestimmung der verdampften Menge erfolgt so, dass nach der Uhr der Durchgang des Zeigers durch eine Marke beobachtet wird. Dann wird ein bestimmtes Gewicht, z. B. 1 g, abgehoben und der nächste Durchgang des Zeigers durch die Marke bestimmt. Hiebei ist dann das ganze bewegliche System bei

[1]) Behn nimmt für dasselbe einen Gehalt von 7% Stickstoff an. (l. c. S. 271.)

jedem Durchgang in derselben geometrischen Lage, sodass etwaiger Druck der Federn auf die Wage u. s. w. stets bei der Beobachtung der gleiche ist.

Die Vorversuche wurden mit flüssiger Luft ausgeführt. Zunächst wurde einfach eine grosse ca. 2 l fassende Dewarflasche an eine Wage gehängt, die bei einer Tragfähigkeit von 10 kg eine Empfindlichkeit von ca. 50 mg besass. Die Verwendung grosser Mengen hat natürlich beträchtliche Vorteile; bei Gasgemischen wird sie allein möglich sein, da hiedurch die bei kleinen Mengen auftretende Veränderung der Zusammensetzung während des Heizens vermieden wird. Es zeigte sich jedoch bald die Unmöglichkeit, mit dieser Anordnung in einfacher Form durchzukommen. Am meisten störte es, dass bei der Verdampfung der Hals der Flasche durch die entweichende kalte Luft sich stark abkühlte, beschlug und bereifte. Auch das Verschliessen der Flasche mit einem Stopfen mit Glasröhre, das Einpacken des ganzen Flaschenhalses in dicke Filzlagen und das Überziehen derselben mit einer dünnen Kautschukmembran, die keine Feuchtigkeit in den Filz eindringen liess, führte zu keinem Resultat. Die zahlreichen (über 50) Versuche, die ich mit solchen Anordnungen ausführte, ergaben völlig widersprechende Resultate. Ein wesentlicher Fehler entzieht sich hiebei fast der Bestimmung, nämlich die Temperatur und Zusammensetzung des über der Flüssigkeit lagernden Dampfes, dessen Gewicht bei einem Volum von 1 l nicht unbeträchtliche Fehler hervorruft. Hauptsächlich dieser Umstand veranlasste mich, zu kleinen Mengen und zu kleinem Volumen überzugehen. Bei kleinen Vacuumgefässen tritt einer exakten Bestimmung die relativ grosse, reguläre Verdampfung entgegen. Ich suchte dieselbe dadurch zu verkleinern, dass ich, wie Skizze Fig. 1 zeigt, das kleine Dewargefäss in einer grossen Vacuumflasche schweben liess über einem Reste flüssiger Luft, sodass die Umgebung des Fläschchens ca. —120° C. betrug. Es gelang hiedurch in der Tat, die reguläre Verdampfung sehr klein zu machen, und ich erhielt auf diese



Art mit sauerstoffreicher Luft, deren Zusammensetzung sich wenig mehr änderte, sehr gut übereinstimmende Werte. Später erschienen mir jedoch diese Versuche mit einem systematischen, für alle Versuche konstanten Fehler behaftet, der durch die Bereifung des Fläschchens hervorgerufen sein konnte. Zeigte zwar das Glasröhrchen, durch das die seidenen Aufhängefäden und die Zuleitungsdrähte zur Spirale gezogen waren, soweit man es sehen konnte, weder Beschlag noch Bereifung, so liessen spätere Versuche doch vermuten, dass sich unmittelbar über dem Fläschchen und vielleicht auch an diesem selbst eine dünne Reifkruste gebildet hatte; denn obwohl das aus der flüssigen Luft entweichende Gas völlig trocken sein muss, kann doch bei dem starken Temperaturgradienten $+ 20^0$ bis $- 120^0$ durch Diffusion nach unten Wasserdampf gelangen. Da bei allen Versuchen die Anordnung identisch war, kann so sehr wohl ein konstanter Fehler durch Bereifung eintreten. Da jedoch diese Versuche zunächst als gültig betrachtet wurden, versuchte ich die erhaltenen Resultate durch die Auffangmethode zu kontrollieren. Zu diesem Zwecke stellte ich eine Anordnung nach Fig. 2 her.

Ein unversilbertes evacuiertes doppelwandiges Gefäss A von 30 ccm Inhalt war mit zwei dünnen und dünnwandigen 25 cm langen Ansatzröhrchen versehen. Durch das eine von beiden Röhrchen gingen die Zuleitungsdrähte zu der Heizspirale. Oben konnte es mit Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen werden, sodass die Drähte luftdicht hindurchgingen. Das andere Rohr konnte zunächst zum Füllen verwendet werden. Das Gefäss war an einem in der Höhe mikrometrisch verstellbaren Stativ S befestigt und tauchte in die in der grossen, weithalsigen Dewarflasche F befindliche

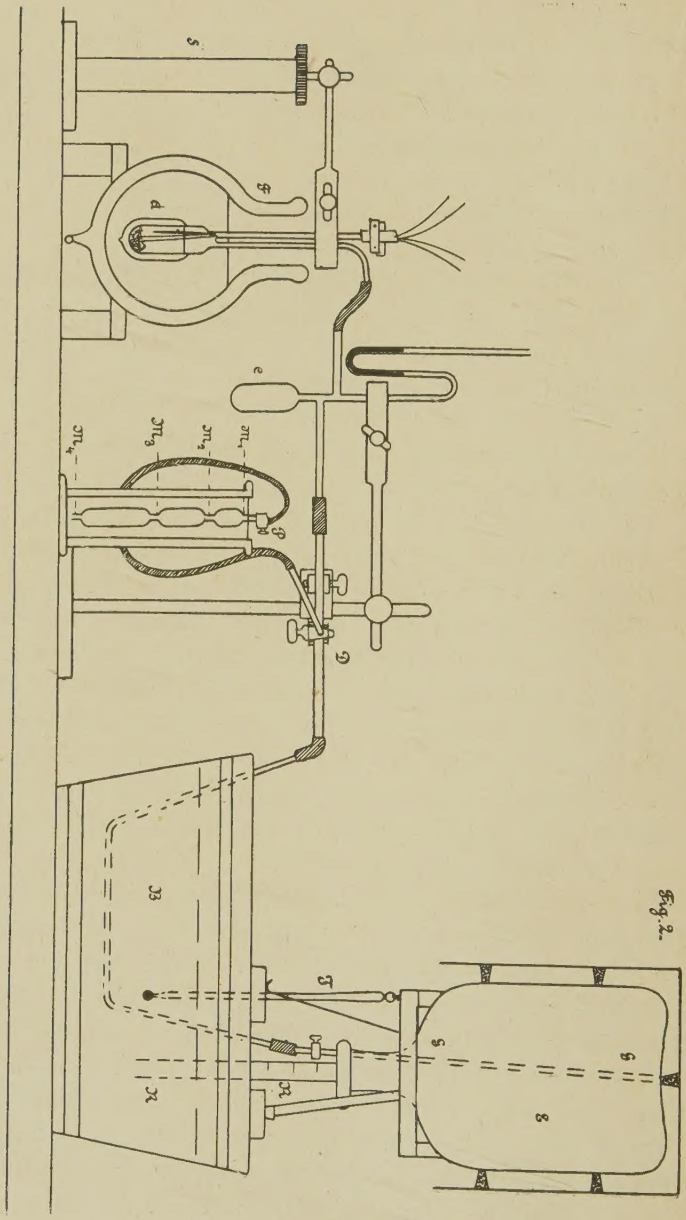


Fig. 2.

flüssige Luft ein. Von dem Gefäss führte zunächst eine Druckschlauchleitung zu dem mit Manometer versehenen Wasserfänger C, der ein etwaiges Zurücksteigen des Wassers in das Dewargefäss verhindern soll. Von hier führte ein Dreiweghahn D entweder zu der genau kalibrierten Messpipette P, die an den Einschnürungen mit Marken M_1 M_2 M_3 M_4 versehen war, oder zu dem grossen ca. 12 l haltenden Gasometer E. Derselbe wurde zunächst mit Wasser gefüllt und die Röhre R mit einem Korkstopfen verschlossen; nachdem er, die Röhre R nach unten, in den grossen Wasserbehälter B eingesetzt war, wurde der Stopfen abgenommen. Das Dewargefäss war so weit in die flüssige Luft eingetaucht, dass die reguläre Verdampfung eine gewisse Grenze nicht überschritt. Dieselbe wurde zunächst vor dem Versuch bestimmt, indem beobachtet wurde, in welcher Zeit sich die obere Erweiterung (event. auch die zweite, dritte) von M_1 bis M_2 (bezw. M_3 M_4) mit Luft füllte, wobei durch entsprechendes Heben der Pipette atm. Druck erhalten blieb. Die Temperatur des Wassers in P war bekannt. Sodann wurde durch Umstellen von D der Gasometer angeschlossen und unmittelbar darauf Strom gegeben. Das Rohr G, welches das Verdampfungsprodukt in den Gasometer leitete, war bis an die Decke desselben geführt, wodurch ein Strömen des Gases durch das Gasometerwasser und damit etwaige Absorption in demselben tunlichst vermieden wurde. Während sich der Gasometer mit Gas füllte, wurden die nötigen Stromstärkebestimmungen u. s. w. ausgeführt, sowie auch die Pipette P wieder mit Wasser gefüllt, was durch eine an dem kleinen an P angebrachten Hahn befindliche seitliche Bohrung ermöglicht wurde. War der Flüssigkeitsspiegel im Gasometer bis in die Röhre R gesunken, so wurde der Strom geöffnet, der Gasometer abgeschlossen und die Pipette P angeschlossen, so dass die reguläre Verdampfung nach dem Versuch bestimmt werden konnte. Dieselbe war wesentlich kleiner als die vor dem Versuch, da sich die kleine Flüssigkeitsmenge in A während des Verdampfens sehr an Sauerstoff angereichert hatte, also

die Temperaturdifferenz gegen die äussere flüssige Luft kleiner geworden war. Es wurde deshalb zu Beginn des Versuches die Tiefe des Eintauchens von A so gewählt, dass sich nach dem Versuch eben noch eine kleine Verdampfung ergab. Das Volum in E konnte an der kalibrierten Röhre R leicht bis auf 5 ccm d. i. auf $^5/_{12000}$ des Volums bestimmt werden. Als Temperatur wurde die des abgestandenen Gasometerwassers (vor, während und nach dem Versuch an dem Thermometer T gemessen) angenommen, da durch die Länge der Leitung von D bis E unter Wasser hinreichend für Temperaturausgleich gesorgt war. Der Gasometer war durch eine mit Staniol überzogene, einen Luftzwischenraum von 3—5 cm übriglassende Papphülle gegen Strahlung von aussen geschützt. Der Druck der im Rohre stehenden Wassersäule war gemessen, ebenso der Barometerstand. Zuletzt wurde dem Gasometer eine Probe des Inhaltes entnommen und auf Sauerstoff nach Hempel (mit pyrogallsaurem Kali, später Phosphor, zuletzt Kupfer in ammoniakalischer Lösung) analysiert. Natürlich kann das Verfahren nur die Verdampfungswärme von Luft von mittlerer Zusammensetzung liefern, da sich die Zusammensetzung der Flüssigkeit während des Versuches ändert, sowie von mittlerem Druck, da der Druck anfangs, als der Gasometer gefüllt war, wenn auch nur wenig kleiner war als der Barometerstand. Es wurden nach diesem Verfahren neun Versuche gemacht mit folgendem Resultat:

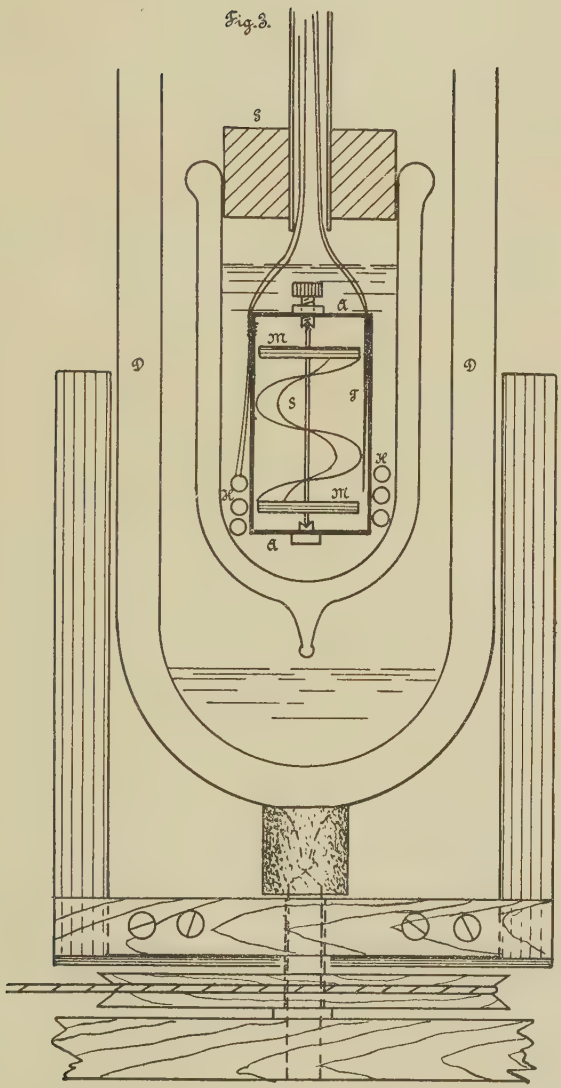
	Zusammensetzung des Gases % O	Resultat
1.	37,6	50,91
2.	45,2	53,42
3.	46,3	51,33
4.	57,6	53,21
5.	58,3	51,39
6.	60,2	49,67
7.	70,2	53,66
8.	81,4	51,61
9.	93,3	52,07
Mittel	61 %	51,92

Dieses Resultat würde, wie die späteren Untersuchungen zeigen, für sehr sauerstoffreiche Luft einen richtigen Wert ergeben. Die grossen Differenzen der Resultate unter sich, die auch gar keinen regelmässigen Gang mit der Zusammensetzung zeigen, lassen erkennen, dass diesem Wert keine grosse Genauigkeit zu erteilen ist. Ich unterliess deshalb die weitere Verwendung dieser Methode, zumal ihre Brauchbarmachung für den Hauptzweck der Untersuchung, für die Bestimmung der Verdampfungswärme bei tiefen Drucken auf beträchtliche Schwierigkeiten stossen würde. Zu dem erwähnten Zwecke wurde vielmehr das „Wägeverfahren" entsprechend ausgearbeitet. Damit die zu verdampfende Flüssigkeit unter niederen Druck gebracht werden konnte, wurde das Dewarfläschchen durch einen Gummistopfen mit langem Glasrohr verschlossen. Dieses an der Wage aufgehängte System war durch einen Druckgummischlauch, so leicht als er im Handel erhältlich war, mit einer Absaugevorrichtung verbunden. Dass diese Verbindung an der Wage störende Unregelmässigkeiten hervorgerufen hätte, konnte nicht beobachtet werden. Ursprünglich war das Fläschchen mit Rohr in eine kugelige Dewarflasche wie in Fig. 1 eingesenkt. Hier zeigte sich jedoch, dass der der Flasche entsteigende Luftdampf von oben her feucht geworden war, denn bei dem beim Absaugen entstehenden heftigen Strome kalten Gases im Inneren des Glasrohres bereifte sich dasselbe an der Aussenseite. Auch als das einfache Glasrohr durch ein doppelwandiges, evacuiertes Rohr ersetzt war, zeigte sich dieser Beschlag, wenn auch in geringerem Masse, sodass das Einhängen des Verdampfungsgefässes in eine am Boden flüssige Luft enthaltende Dewarflasche ganz aufgegeben wurde. Es wurde nun das Verdampfungsgefäss in ein weithalsiges Pulverglas eingehängt, auf dessen Boden sich Phosphorpentoxyd befand. Damit war zwar der Vorteil der geringen regulären Verdampfung in der kalten Umgebung der grossen Flasche preisgegeben, aber auch der am meisten störende Fehler, Beschlag und Bereifung vermieden, denn das

Phosphorpentoxyd wirkte so heftig, dass der Reifbeschlag, der sich am Dewarfläschchen einige Male beim Füllen und Zusammensetzen des Apparates in der feuchten Zimmerluft gebildet hatte, in wenig Minuten in dem Puverglas wegsublimierte. Hier konnte man sich auch bei jedem Versuch durch Augenschein, insbesondere an der Reinheit der Lichtreflexe an Fläschchen und Glasröhre überzeugen, dass keine Spur von Beschlag oder Reif vorhanden war.

Es lag nahe, wie dies bei allen kalorimetrischen Untersuchungen üblich und erforderlich ist, im Innern der Flüssigkeit eine Rührvorrichtung anzubringen. Da das die Flüssigkeit enthaltende Gefäss notwendig gegen aussen vollständig abgeschlossen sein muss, konnte nur eine Rührvorrichtung zur Anwendung kommen, die durch magnetische Kräfte von aussen in Bewegung gesetzt werden konnte. Es wurde deshalb folgende Einrichtung (Fig. 3) getroffen. Innerhalb des Zinkblechrähmchens A stand leicht auf Spitzen drehbar eine kleine Axe, mit der zwei Magnete M fest verbunden waren. An diesen war die aus Aluminiumblech geschnittene Rührschraube S befestigt. Das Ganze wurde in das Verdampfungsgefäss eingesenkt und die Zuleitungsdrähte zu der Heizspirale H sowie die Drähte eines Thermoelementes T waren durch den Stopfen G und die Glasröhre ins Freie geführt. Die Heizspirale war auf einem spiralig gewundenen mässig starken Kupferdraht geschoben und wurde so am unteren Ende des Rähmchens, an das die Kupferdrahteinlage angelötet war, festgehalten. Das Fläschchen hing bei diesen Versuchen in einer grösseren cylindrischen, zum Teil mit flüssiger Luft gefüllten Dewarflasche D. Um dieselbe konnten sich zwei Stahlmagnete drehen, die nach Art eines Hufeisenmagneten angeordnet waren, und unten als Joch eine Platte aus weichem Eisen hatten. Die Stahlmagnete wurden mittels Schnurlauf bei geeigneter Übersetzung durch einen Elektromotor in langsame Umdrehung versetzt. Dass hiebei wirklich die Rührvorrichtung mitgenommen wurde, konnte bei offenem mit flüssiger Luft ge-

Fig. 3.



fülltem Fläschchen direkt beobachtet werden. Der Einfluss dieser Rührvorrichtung auf den Temperaturgang wurde nun gesondert beobachtet. Die Diagramme der Fig. 4, Taf. I zeigen zwei Beobachtungen, — ausser diesen wurden weitere zwei angestellt, die dasselbe Resultat ergaben — von denen die eine (I) mit der Rührvorrichtung, die andere (II) ohne dieselbe ausgeführt wurde. Zur Temperaturmessung diente das Thermoelement, das in diesem Falle an ein mikroskopisch abgelesenes Millivoltmeter von Siemens & Halske, System Deprez-D'Arsonval, angeschlossen war. Man erkennt an den beiden Diagrammen sofort den Gang der Temperatur bei den Versuchen. Von A—B zeigt sich während des Absaugens die Abkühlung der Luft. Bei B wird Strom gegeben. Da das Thermoelement in der Nähe der Heizspirale sich befand, ergibt sich eine kleine Temperatursteigerung von B—C; auch weiterhin steigt die Temperatur noch etwas an infolge der Änderung der Zusammensetzung der flüssigen Luft. Beim Öffnen des Stromes (D) sinkt die Temperatur soweit, als es dem herrschenden Druck entspricht. Gleichzeitig erkennt man, dass sich die Zusammensetzung der Luft geändert hat, da die Temperatur bei E höher liegt als bei B. Nun wurde (E) atmosphärischer Druck gegeben. Langsam steigt die Temperatur infolge der äusseren Wärmezufuhr an (E—F), um dann bei elektrischer Heizung (F—G) rascher, aber nahezu proportional mit der Zeit anzusteigen, bis der normale Siedepunkt erreicht ist, der wiederum, wegen der Änderung der Zusammensetzung des Gemisches, höher liegt als vor dem Versuch. Von da an bleibt die Temperatur konstant, um dann nach Abstellung der Heizung (H) wieder ein wenig zu sinken. Der Versuch, bei dem die Rührvorrichtung ausser Tätigkeit gesetzt war (II), zeigt nun genau denselben Gang der Temperatur wie der Versuch (I), bei dem die Rührvorrichtung funktionierte. Da sich also zeigt, dass die Anwendung derselben nicht erforderlich ist, und da dieselbe einerseits beträchtlichen Raum im Verdampfungsgefäss beanspruchte, andrerseits aber die Anordnung der Bewegungs-

magnete die ohnehin umständliche Versuchsanordnung noch komplizierte, wurde die Rührvorrichtung bei den definitiven Versuchen nicht benützt. Die endgültige Versuchsanordnung war demgemäss die der Fig. 5.

An der durch einen Glaskasten geschützten Wage W (Maximaltragfähigkeit 1 kg bei einer Empfindlichkeit von ca. 3 mg pro Scalenteil) war auf der einen Seite eine Wagschale angehängt, die unten eine an dünnem Stahldrahte befestigte Dämpfungsscheibe trug, die in ein Gefäss mit Vaselinöl eintauchte. Hiedurch war eine fast aperiodische Dämpfung der Wage erreicht. Am anderen Gehänge befand sich zunächst ein Messingrähmchen M, das einen horizontalgespannten Coconfaden F trug. Auf diesen wurde das mit Okularskala versehene Ablesemikroskop A eingestellt. Dann folgte ein in der Länge mit einer Schraube verstellbares Gehänge J und an diesem das Verdampfungsgefäss V. Dies war ein cylindrisches versilbertes Dewarfläschchen von 27 ccm Inhalt. In dasselbe war ein Gummistopfen eingepasst, dessen Bohrung eine 45 cm lange doppelwandige evacuierte Röhre trug, an die oben mittelst Gummischlauchs ein Dreiwegstück angeschlossen war, das seinerseits an dem Schraubengehäng hing. Im Inneren der Glasröhre führten drei Drähte zu der Heizspirale; diese war aus 0,1 mm starkem übersponnenem Manganindraht von 50 Ω Widerstand pro Meter gewickelt, sodann auf eine spiralig gewundene Kupferdrahtseele aufgeschoben, welche die Spirale am Boden des Gefässes festhielt. Zwei der Zuleitungsdrähte führten den Strom zu, der dritte Draht war mit einem der beiden Zuleitungsdrähte direkt verbunden. Über den Zweck desselben s. u. S. 20. Ausserdem enthielt die Glasröhre die beiden Drähte des Thermoelementes, das bis ins Innere der Heizspirale geführt war. Nach Entfernen der Kupferdrahtseele und Lösen des oberen Gummiverbindungsstückes konnte das ganze Drahtsystem entfernt und der Glasapparat zum Zwecke etwa nötiger Trocknung zerlegt werden. Das Verdampfungsgefäss mitsamt Röhre schwebte in dem weiten mit Phosphor-

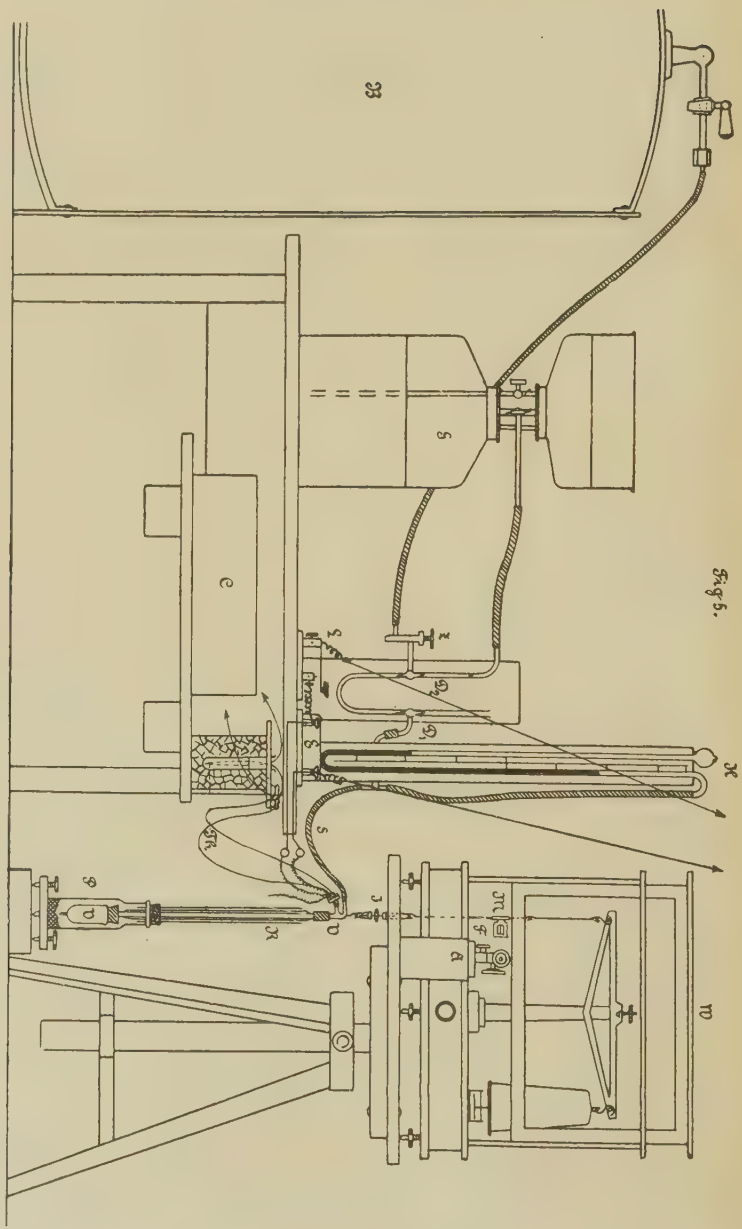


Fig. 5.

pentoxyd gefüllten Pulverglas P, das sich oben in einer weiten Röhre R fortsetzte. Hiedurch war sowohl Gefäss als Dewarröhre von trockener Luft umgeben. Von den beiden offenen Enden des Dreiwegstückes vermittelte das eine durch Kautschukschlauch und Quetschhahn die luftdichte Durchführung der Drähte ins Freie. Das andere Ende war durch einen Druckschlauch S mit der Absaugevorrichtung verbunden. Unmittelbar hinter dem Gummischlauch war ein offenes Quecksilbermanometer H seitlich angebracht. Die Hauptleitung führte durch ein System von Dreiweghähnen D_1 D_2 zu einem Reduzierventil Z und von da zu zwei zusammen ca. 740 l haltenden eisernen Rezipienten B. An diese waren entweder zwei gekuppelte Wasserstrahlpumpen oder bei Versuchen mit sehr tiefen Drucken eine von einem Elektromotor angetriebene Bianchi-Luftpumpe angeschlossen. Die Heizdrähte führten mittels Kupferdrahtspiralen zu den Klemmen eines Westonvoltmeters E und von da durch einen Stromschlüssel L zur Stromquelle. Die Drähte des Thermoelementes Th gingen zuerst zur zweiten Lötstelle in Eis und zu einer Kompensationsvorrichtung C. Dieselbe enthielt auch eine Wheatstone'sche Brücke zur Messung des Widerstandes der Heizspirale. Durch die Dreiweghähne D_1 D_2 konnte das Innere des Verdampfungsgefässes entweder mit der äusseren Luft kommunizieren oder an die Rezipienten B angeschlossen oder mit dem Gasometer G verbunden werden.

§ 3.

Gang des Versuches. Korrektionen. Fehlerberechnung.

Zur Durchführung eines Versuches wurde zunächst das Dewarfläschchen mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt, verschlossen in das Trockengefäss eingesetzt und an die Wage gehängt. Nach Herstellung der Drahtverbindung und An-

schluss des Saugschlauches wurde durch die Dreiweghähne Verbindung mit den Rezipienten, deren Inhalt schon vorher auf den gewünschten Druck gebracht war, hergestellt. Durch Regulierung des Reduzierventiles konnte allmählich abgesaugt werden. Wurde dabei in kurzen Intervallen Strom gegeben, so ging selbst bei sehr tiefen Drucken das Absaugen meist ruhig vor sich. Einige Male jedoch erfolgten durch Siedeverzüge heftige Explosionen, wobei aber das Gummiverbindungsstück zwischen Dewarrohr und Dreiwegstück als Sicherheitsventil wirkte, indem es von der Röhre abglitt. Allerdings konnte dann dieser Versuch nicht weitergeführt werden. War der nötige Druck erreicht, so wurde die Verdampfung vor dem Versuch bestimmt, indem durch das Ablesemikroskop der Durchgang des Coconfadens durch eine Marke der Okularteilung beobachtet, und gleichzeitig nach dem 1/2 sec. schlagenden Marinechronometer die Zeit mitgezählt wurde, sodann wurde ein Gewicht (z. B. 200 mg) von der Wagschale abgehoben und der nächste Durchgang beobachtet. Dies geschah einige Male. Zwischen je zwei Durchgängen blieb genügend Zeit zur Ablesung des Manometers und Bestimmung der Temperatur durch Kompensation. Bei einem der Durchgänge wurde dann Strom gegeben. Während des Stromganges wurde mehrmals das Manometer sowie die Stromspannung abgelesen. Verdampft wurden 5—6 g, die kurz nach Stromschluss auf der rechten Wagschale abgehoben waren. Im Augenblicke des Durchganges wurde der Strom geöffnet und sodann wie zu Anfang die reguläre Verdampfung beobachtet. Dabei konnte wieder mehrmals Temperatur und Druck beobachtet werden. Zum Schluss wurde der Widerstand der Spirale bei abgeschaltetem Voltmeter gemessen und, wenn noch hinreichend Substanz vorhanden war, deren Siedetemperatur bei atmosphärischem Druck bestimmt, eventuell eine Gasanalyse des Dampfes ausgeführt. Natürlich wurde gleichzeitig das Barometer abgemessen. Ein Schema des ganzen Versuches mag hier gegeben werden:

Barometer: 726.8 mm Temperatur: 15.5°

Zeit	Gewicht an der rechten Wagschale g	Differ. der Zeiten sec.	Spannung Volt	Druck mm Hg.	Angabe der Kompensation	Temperatur C	Widerstand Ω	% 0
$11^h 17^m 14{,}5^s$	67,6							
		68						
18 22,5	67,4							
		68						
19 30,5	67,2							
		69						
20 39,5	67,0				4386,5	—182,97		
Stromschluss			41,60					
$11^h 24^m 51{,}5^s$	61,0	Strom geöffnet						
26 31	60,7				4385,5	—182,90		
		54,5						
27 25,5	60,6						337,49	
		51,5						
28 17	60,5						—0,77	
		49,5						
29 06,5	60,4						336,72	
		48,25						
29 54,75	60,3							99,3
		47,5						
30 42,25	60,2							
		46,75						
31 29	60,1							
		46,50						
32 15,5	60,0				4384	—182,8		

Barometer

Die bei einer Spannung von e Volt in einem Leiter vom Widerstand w Ω in der Zeit t[1]) erzeugte Wärmemenge ist $A = 0{,}239 \frac{e^2 t}{w}$ g-cal.

Dabei ist als Wärmeeinheit die 15°-g-cal zu Grunde gelegt, der 419×10^5 absolute Arbeitseinheiten entsprechen. Diese Zahl wird auch bei den in den thermodynamischen Formeln nötigen Umrechnungen verwendet werden. Durch diese Wärmemenge sind m Gramm Substanz verdampft worden. Dazu waren nötig $A' = m \times r$ g-cal, wenn r die gesamte latente Verdampfungswärme in g-cal bedeutet. Es ist also $0{,}239 \frac{e^2 t}{w} = m \times r$ daraus $r = 0{,}239 \frac{e^2 t}{m \times w}$; an den einzelnen durch Beobachtung erhaltenen Grössen sind jedoch vielfache Korrektionen anzubringen.

[1]) Es sollen im folgenden mit t die Zeit, mit T die Celsiusgrade und mit ϑ absolute Temperaturgrade bezeichnet werden.

t. Dauer des Stromdurchganges ist direkt beobachtet und bedarf keiner Korrektion.

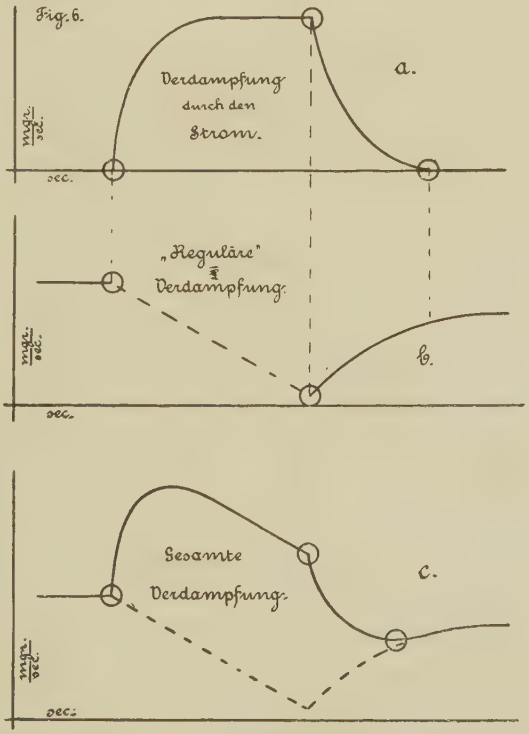
e. Die Spannung wurde zunächst am Voltmeter abgelesen. Dasselbe, ein Weston Direktreading Voltmeter mit untergelegtem Spiegel gestattete, die Spannung auf 1/10 event. 1/20 Volt abzulesen. Es wurde an zwei ca. 1/2 Jahr auseinanderliegenden Terminen mit dem Präzisions-Normal-Voltmeter der elektrotechnischen Abt. d. Hochschule verglichen. Der Fehler blieb innerhalb der Ablesegenauigkeit konstant. Die Spannung an den Enden der Spirale ist kleiner als die am Voltmeter. Ist W der Widerstand der Spirale, w der Widerstand der Zuleitungsdrähte vom Voltmeter bis zu den Enden der Spirale, e die am Voltmeter abgelesene Spannung, so herrscht an den Enden der Spirale die Spannung $e' = e \frac{W}{W+w}$ oder statt e^2 ist zu setzen $e^2 \times \left(\frac{W}{W+w}\right)^2 = e^2 \times k$. k war im Mittel 0,996. Da sich zeigte, dass Versuche bei 24 Volt mit solchen bei 40 Volt nicht übereinstimmten, wurde nochmal das Voltmeter durch Kompensation mit einem Westonnormalelement geeicht. Die dabei verwendeten Widerstände waren sorgfältig korrigiert. Es ergab sich gegen die Vergleichung mit dem Normalvoltmeter bei 24 Volt ein Unterschied von 0,2 Volt, ein Fehler, der bei zwei Beobachtern an zwei Instrumenten wohl zustande kommen kann. Es wurden deshalb alle Spannungen nach der letzteren Eichung korrigiert und bei den letzten Versuchen die Spannung mittelst der Kompensationsmethode bestimmt, wobei das Voltmeter zur Bestimmung seines Fehlers sich stets im Nebenschluss befand.

w. Die Bestimmung des Widerstandes erfolgte mit einer neuen Walzenbrücke von Hartmann & Braun; der Kaliberfehler des Drahtes, sowie die Fehler der Widerstände waren bekannt; die bei Widerstandsmessungen nötigen Vorsichtsmassregeln wurden beachtet. Zuerst wurde der Widerstand der Spirale samt Zuleitungsdrähten (W + w) bestimmt, sodann wurde der S. 15 erwähnte dritte Zuleitungsdraht angeschaltet, sodass der Widerstand (w) zweier Drähte gemessen wurde,

die mit den Zuleitungsdrähten gleiche Länge, gleiche Dicke und gleiche Lage, also auch gleiche Temperaturverteilung u. s. w. hatten. W und w wurden zur Berechnung von k (s. o. S. 20) verwandt. In die Schlussgleichung wurde W eingesetzt.

m. Die genaue Bestimmung der durch den Strom allein verdampften Flüssigkeitsmenge bereitet die grössten Schwierigkeiten und hat den grössten Einfluss auf das Resultat.

Die Verdampfung in der Zeit des Stromdurchganges setzt sich aus zwei Komponenten zusammen: einmal aus der Verdampfung durch Wärmezufuhr von aussen (reguläre Verdampfung), dann aus der Verdampfung durch den Strom. Der Gang dieser beiden Komponenten mit der Zeit ist durch die Diagramme Fig. 6 schematisch dargestellt u. zwar ist Fig. 6c nach experimentell erhaltenen Kurven gezeichnet, während Fig. 6a und Fig. 6b durch Zerlegung dieser Kurven erhalten wurden.



Die Verdampfung durch den Strom steigt bei Stromschluss rasch an, bleibt dann konstant, um nach Öffnen des Stromes

rasch abzunehmen. Infolge der Erwärmung der Metallmassen der Heizspirale und der Kupferdrahtseele zeigt sich jedoch eine „Nachperiode“. Die Verdampfung nach Stromöffnung wird allmählich langsamer und wird erst nach einiger Zeit = 0. In den Diagrammen Fig. 6 bedeuten die Ordinaten die Verdampfung in $\frac{\text{mgr}}{\text{sec}}$, die Abscissen die Zeit, so dass die Flächen verdampften Mengen äquivalent sind. Die ganze Fläche, die in Fig. 6a von der Abscissenaxe und dem Kurvenzug eingeschlossen wird, entspricht der durch die Stromenergie verdampften Menge.

Die reguläre Verdampfung ist in Fig. 6b dargestellt. Vor dem Versuch ändert sie sich wenig, sie ist im Diagramm in diesem Bereich als konstant angenommen, in Wirklichkeit wurde aus zwei vor dem Versuch beobachteten Verdampfungsmengen auf den Wert im Momente des Stromschlusses extrapoliert. Im Momente der Stromöffnung ist sie bedeutend kleiner, um dann allmählich sich einem bestimmten Werte zu nähern. Es hat dies wohl seinen Grund darin, dass während des heftigen Vorbeiströmens kalten Dampfes sich die Gefässwände langsam abkühlen, so dass auch nach Aufhören dieses Vorbeiströmens — nach Stromöffnung — die von aussen zugeführte Wärme zum Teil zur Erwärmung der Gefässwände nötig ist. Während der Heizung kann natürlich die reguläre Verdampfung nicht beobachtet werden; es wird deshalb für diese Zeit eine Änderung vom Werte bei Stromschluss bis zum Werte bei Stromöffnung angenommen, die linear mit der Zeit geht. Die Form der Verdampfungskurve nach Stromöffnung wird unten diskutiert werden; es ergibt sich ein Stück einer Parabel.

Die gesamte Verdampfung ist gleich der Summe der Komponenten. Ihren Gang zeigt Fig. 6c. Hier sind die Ordinaten der Fig. 6a und 6b addiert. Die Form der regulären Verdampfung unmittelbar nach Stromöffnung ist durch die Nachperiode überdeckt. Diese hat ihr Ende in der Nähe eines durch die Addition der einzelnen Kurven zustande kommenden, ausgesprochenen und auch durch Versuche ge-

fundenen Minimums. Von da ab kann dann der Verlauf der regulären Verdampfung experimentell untersucht und auf den Gang derselben während der Nachperiode geschlossen werden.

In dem Diagramm Fig. 7, Taf. II ist der Gang der Verdampfung nach dem Versuche bei zwei Versuchen (Nr. 1 u. Nr. 9 der Tabelle III S. 43) dargestellt. Die in diesen Diagrammen verzeichnete Kurve der Verdampfung wurde so erhalten: Direkt beobachtet sind die Flächenstreifen (äquivalent verdampften Mengen, hier je 100 mg), die von den gestrichelten Linien eingefasst werden und sich nach unten bis zur Ordinate O fortsetzen würden. Es wurde nun ein Kurvenzug (durch geometrische Konstruktion) gesucht, der mit den Endordinaten und der Abscissenaxe dieselbe Fläche einschliesst, wie die Summe der erwähnten Flächenstreifen und ausserdem durch die Mittelpunkte der horizontalen oberen Begrenzungsstücke der Flächenstreifen geht. Für diesen Kurvenzug wurde eine einfache geometrische Deutung zu finden versucht, indem einmal die Annahme gemacht wurde, derselbe stelle eine Hyperbel dar, die sich asymptotisch einem gewissen Grenzwerte nähert, sodann die Annahme einer Parabel, deren Axe parallel der Ordinate liegt. Nun wurden einmal drei Punkte gewählt, die nahe dem linken Ende der Kurve liegen, also durch die ersten Beobachtungen nach Öffnen des Stromes erhalten werden, sodann drei Punkte, die sich auf die ganze Kurve verteilen. Durch diese Punkte wurde nun eine Hyperbel bezw. Parabel gelegt. In der Figur sind die Punkte der einen Konstruktion (Punkte über die ganze Kurve verteilt) mit I, die der anderen (Punkte am linken Ende der beobachteten Kurve) mit II (bezw. III) bezeichnet, die Punkte der Parabel ausserdem mit P, die der Hyperbel mit H. Man sieht, dass unter Annahme einer Parabel der Schnittpunkt derselben mit der der Zeit der Stromöffnung entsprechenden Ordinate — dieser Punkt muss bei der Berechnung benützt werden — in den Fällen I und II (bezw. III) in beiden Diagrammen fast derselbe ist, während die Annahme einer Hyperbel zwei weit auseinanderliegende Werte

liefert. Würde man als Verdampfungskurve eine Gerade nehmen, die durch die beiden ersten Beobachtungspunkte geht, so würde der betreffende Schnittpunkt dem mit G in den Diagrammen bezeichneten entsprechen.

Zahlenmässig ergibt sich folgendes:

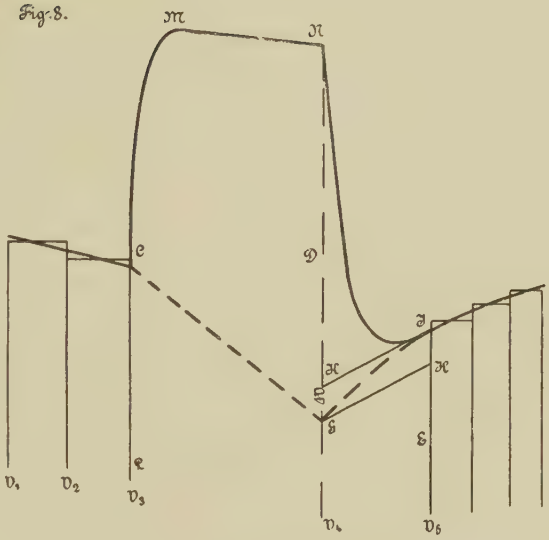
Reguläre Verdampfung im Momente der Stromöffnung.

$\frac{\text{mgr}}{\text{sec}}$

Annahme:	Versuch Nr. 1. Parabel	Hyperbel	Versuch Nr. 9. Parabel	Hyperbel
durch drei Punkte am Anfang der Kurve	1,425	1,400	1,140	1,088
durch drei Punkte auf die ganze Kurve verteilt .	1,413	0,95	1,166 1,160	0,93
Gerade durch die zwei ersten Beobachtungspunkte . .	1,470		1,212	

Nimmt man an (vgl. oben), dass während des Stromganges selbst die Verdampfung sich proportional mit der Zeit vom Anfangswert bis zum Endwert ändere, so ergibt sich zwischen der Verdampfung nach Parabel I und nach Parabel II (bezw. III) ein Unterschied von 4 mg bei Versuch Nr. 1, von 9 mg bei Versuch Nr. 9, während zwischen Parabel I und der Annahme einer Geraden, ein Unterschied in Versuch Nr. 1 von 15,8 mg, in Versuch Nr. 9 von 18,5 mg resultiert. Diese letztere Abweichung kann nicht mehr vernachlässigt werden, und es ist demnach für die Berechnung der regulären Verdampfung eine Parabel durch die drei ersten Beobachtungspunkte anzunehmen. Es wurde deshalb zu jedem Versuch im Masstabe des Diagrammes Fig. 7, in dem (im Original) 1 qcm 0,25 mg entspricht, die entsprechende Parabel konstruiert, ausserdem die Tangente an dieselbe im ersten Beobachtungspunkte.

Fig. 8.



Die Berechnung der durch den Strom verdampften Menge erfolgt dann folgendermassen (Fig. 8). In der Zeit von C bis J ist insgesamt eine Menge verdampft, die einer Fläche entspricht, die von der Abscissenaxe (in der Figur nicht gezeichnet), den Ordinaten C L und J H E und dem Kurvenzug C M N J eingefasst ist; diese Menge wurde an der Wage direkt bestimmt und die dazu nötige Zeit, bezw. die Zeit des Stromdurchganges (C—D) notiert. In derselben Zeit ist durch reguläre Verdampfung eine Menge verdampft, die einer Fläche äquivalent ist, welche von den Ordinaten C L und J H E dem Kurvenzug C G (Gerade) und G J (Parallelbogen) und der Abscissenaxe eingefasst wird. Diese Fläche, bezw. die ihr äquivalente verdampfte Menge, lässt sich berechnen; zieht man sie von der Gesamtmenge ab, so erhält man die durch den Strom allein verdampfte Menge.

Das Flächenstück L C G J H E ist nun gleich:

$$\frac{V_3 + V_4}{2} \times C\,D + \frac{V_4 + V_5}{2} \times D\,E + \frac{\Delta\,V}{6}\,D\,E,$$

wenn man beachtet, dass der Inhalt des Flächenstückes (G H, H J, $\overset{\frown}{J\,G}$) gleich ist $^2/_3$ des Parallelogrammes G H J K, wo zwei Seiten desselben aus den Ordinaten und J K aus der Tangente an die Parabel im Punkte J bestehen. Der Unter-

schied zwischen (G H, H J, $\overset{\frown}{JG}$) und dem Dreieck G H J ist übrigens sehr klein (im Maximum 3 mg) sodass man meist auch setzen darf:

$$V = \frac{V_3 + V_4}{2} \times C\,D + \frac{V_4 + V_5}{2} \times D\,E.$$

Es war z. B.

V_4	ΔV	V_5	V_3	C D	D E
1,525	0,032	1,777	2,910	252 sec	99,5 sec,

woraus sich ergibt:

$$V = 713 \text{ mg} \left[\frac{\Delta V}{6} \times D\,E = 0{,}5 \text{ mg}\right].$$

Bei den beiden Versuchen, die mit Sauerstoff bei dem tiefsten angewandten Drucke von 68 mm (Tabelle III Nr. 16 und 17 S. 43) angestellt wurden, versagte diese Methode. Es zeigte sich hier eine relativ sehr lange Nachperiode und dann sofortiges Eintreten eines konstanten Zustandes. Diese beiden Versuche wurden demgemäss so berechnet, dass für die ganze Nachperiode vom Zeitpunkt der Stromöffnung bis zu ihrem Ende die reguläre Verdampfung dieses konstanten Zustandes angenommen wurde; im übrigen wurde wie bei den anderen Versuchen verfahren.

Noch eine weitere Korrektion ist an m anzubringen. Für jeden Kubikzentimeter verdampfte Flüssigkeit tritt 1 ccm Dampf an deren Stelle. Bei der relativ grossen Dichte, die Dämpfe und Gase bei diesen tiefen Temperaturen haben, ist diese Korrektion nicht zu vernachlässigen. Damit ein Anhaltspunkt über die Temperaturverteilung im Innern des Verdampfungsgefässes gegeben sei, wurde einige Male die Temperatur unmittelbar an dem unteren Ende des doppelwandigen Glasrohres gemessen. Es ergaben sich dabei folgende Verhältnisse:

I.	II.	III.	IV.		
Vor dem Versuch	Beim Anheizen	Unmittelbar n. d. Versuch	Am Ende der Nachperiode		
— 97°	—127°	—107°	— 95°	— 93°	—92°
—111°	—163°		—103°	—102°	—99°
—106°	—157°	—120°	—105°	—102°	—98°

Für die Korrektion kommt nur Rubrik I und IV (Zustand am Anfangs- und Endpunkt der Beobachtung) in Betracht. Nehmen wir am oberen Rande des Gefässes eine Temperatur von — 100° C an, dann wird über flüssigem Stickstoff eine Temperatur von — 200° C herrschen, also Mitteltemperatur des Gases — 150° C.

Bei dieser Temperatur und normalem Druck hat Stickstoff eine Dichte von 0,00278 $\frac{g}{ccm}$ nach Mariotte-Gay = Lussac extrapoliert.

Flüssiger Stickstoff hat die Dichte d = 0,791.[1]) Verdampft nun 1 ccm, so ergibt sich im Verdampfungsgefäss:

1 ccm N flüssig: Gewichtsverlust . . .	0,8 g
1 ccm N gasförmig: Gewichtszunahme .	0,00278 g
Tatsächlicher Gewichtsverlust	0,79722

Zeigt also die Wage 0,79722 g Gewichtsabnahme an, so sind in Wahrheit 0,8 g Stickstoff verdampft, also werden bei 1 g, von der Wage angegeben, 1,0035 g in Wahrheit verdampft sein, oder sämtliche an der Wage bestimmte Gewichte sind mit $\lambda = 1{,}0035$ zu multiplizieren. Nimmt man als Temperatur am oberen Rande des Fläschchens — 120° C an, so ergeben sich die Zahlen:

Mitteltemperatur: — 160° C d = 0,00302 λ = 1,0038. Diese Korrektion beträgt bei einer verdampften Gesamtmenge von 5 g

bei der Annahme von — 100° C am Rande 17,5 mg
„ „ „ „ — 120° C „ „ 19,5 „

Die Korrektion beträgt also im ganzen 0,4 %. Eine Unsicherheit in der Annahme der Temperatur am Rande des Fläschchens von 20° ergibt nur einen Fehler von 2,0 mg = $\frac{1}{2500}$, ist also zu vernachlässigen. Es genügt daher die Übereinstimmung der oben angegebenen Temperaturen voll-

[1]) Travers Experim. Study of Gases S. 247.

ständig. Die Korrektion ändert sich ausserdem noch mit dem Druck. Nimmt man nach den obigen Werten für die Temperatur am Stopfen — 100° C, so berechnen sich die Korrektionen für Stickstoff — und genau ebenso für Sauerstoff ($d_{0°/760\ mm} = 0{,}0014294$; $d^1) = 1{,}131$) — folgendermassen:

	Sauerstoff:	Stickstoff:
p (mm Hg)	λ	λ
720	1,0026	1,0033
700	25	32
600	22	27
500	18	23
400	14	18
300	11	14
200	7	9
100	4	4
50	2	—

Endlich wäre bei der Berechnung von m noch zu beachten, dass sich der Auftrieb des Fläschchens in der umgebenden Luft ändert, wenn sich diese abkühlt. Zur Bestimmung dieses Fehlers wurde dicht neben dem Fläschchen an diesem ein kleines Thermometer angehängt, und gleichzeitig die Zimmertemperatur ausserhalb des Trockengefässes beobachtet. Es zeigte sich, dass die Temperatur unmittelbar neben dem Fläschchen während des Versuches sich höchstens um 5° erniedrigte. Dies bedingt bei einer Mitteltemperatur von 18° und 720 mm Barometerstand eine Änderung in der Dichte der Luft von 0,00002 $\frac{g}{cm^3}$. Das Fläschchen hat mitsamt einem Teile des Glasrohres, der noch bei dieser Temperaturänderung in Betracht kommen kann, ca. 100 ccm äusseres Volumen. Dies ergibt also eine Änderung des Auftriebes von $100 \times 0{,}00002$ g = 0,002 g = 2 mg, bei 5 g verdampfter Substanz, also ein Fehler von $\frac{1}{2500}$, ein Fehler der gegen die übrigen Beobachtungsfehler nicht in Rechnung kommt.

---

[1]) Travers Experim. Study of Gases S. 247.

Differentiert man den Ausdruck für die Verdampfungswärme $r = \rho \times \frac{e^2 t}{m w}$ logarithmisch, so erhält man für den Fehler von r

$$d r = r \left[\frac{2 d e}{e} + \frac{d t}{t} - \frac{d m}{m} - \frac{d w}{w} \right].$$

Setzt man für die Fehler d e u. s. w. die Zahlen: $d e = 0{,}05$ Volt, $d t = 0{,}2$ sec, $d m = 10$ mg, $d w = 0{,}1\ \Omega$ ein, so resultiert bei Addition sämtlicher Fehler für $r = 50$ ein Maximalfehler $d r = 50 \left[\frac{0{,}1}{40} + \frac{0{,}2}{200} + \frac{10}{4600} + \frac{0{,}1}{330} \right] = 0{,}30$ cal bei 40 Volt $= 0{,}6\,\%$ und $d r = 50 \left[\frac{0{,}1}{24} + \frac{0{,}2}{500} + \frac{10}{4000} + \frac{0{,}1}{330} \right] = 0{,}38$ cal bei 24 Volt $= 0{,}77\,\%$.

Dies sind in der Tat die Maximalfehler bei einigen Versuchen. Die mittleren Fehler sind natürlich geringer.

Ausser der Kenntnis der Verdampfungswärme ist noch die der Temperatur bezw. des Druckes nötig. Da der Temperaturmessung bei der Anzahl der übrigen Beobachtungen und bei der Umständlichkeit der Kompensationsmethode nicht allzugrosse Sorgfalt zugewendet werden konnte, wurde mehr Wert auf die einfach anzustellende Druckmessung gelegt. Doch ergaben sich hinreichend viel zusammengehörige Druck- und Temperaturmessungen, sodass eine vollständige Dampfspannungskurve für Sauerstoff und Stickstoff erhalten werden konnte. Aus diesen Messungen wurde dann eine ausgeglichene Dampfspannungskurve erstellt und die Temperatur aus dieser Kurve, dem jeweilig herrschenden Drucke entsprechend entnommen.

Zur Druckmessung diente ein offenes Manometer, dessen selbstgeteilte Skala die Ablesung auf 1 mm genau gestattete. Auf Capillarfehler braucht wegen der gleichen Weite der beiden Röhren keine Rücksicht genommen zu werden. Da das Verdampfungsgefäss an die grossen Recipienten angeschlossen war, und die Leitungsquerschnitte so gross als möglich gewählt waren, konnte trotz der starken Verdampfung der Druck auf einige Millimeter konstant erhalten werden.

Bei der geringen Änderung der Verdampfungswärme mit dem Druck und bei dem relativ grossen Fehler, mit dem die Bestimmung derselben behaftet ist, genügt die Kenntnis des Druckes auf einige Millimeter genau vollkommen. Da während einer Temperaturbestimmung, bei der die Verdampfung nur durch die Wärmezufuhr von aussen unterhalten wurde und demgemäss sehr gering war, der Druck auf 1 mm konstant hielt und bei jeder Temperaturbestimmung der dazu gehörige Druck genau abgelesen wurde, sind die Drucke in den Dampfspannungskurven höchstens 1—2 mm unsicher.

Da das Manometer nicht am Verdampfungsgefäss unmittelbar angebracht war, sondern seitlich an der Saugleitung, und da zwischen dem Manometer und dem Verdampfungsgefäss der bewegliche Gummischlauch lag, ist diese Art der Druckbestimmung nicht ganz einwandfrei. Es wurde jedoch untersucht, welchen Einfluss die Strömungsgeschwindigkeit des Abdampfes auf die Angabe des Manometers ausübt. Die Grösse dieses Einflusses ist aus der folgenden Tabelle I zu ersehen. Hiezu ist zu bemerken, dass unmittelbar nach Beginn der Heizung, also der lebhaften Verdampfung, durch Regulierung der Pumpen der Druck nahe gleich dem vor der Heizung herrschenden gemacht wurde; dieser Druck wurde während der Heizung konstant gehalten, was fast stets auf 1—2 mm möglich war. Nach Beendigung der Heizung — bei geringer Verdampfung — sank dann der Druck. Der Unterschied des Druckes mit Heizung und ohne dieselbe zeigt dann eben die Grösse des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit. Dieser Unterschied überschreitet, von einigen Versuchen mit Sauerstoff bei niedrigem Drucke abgesehen, nicht den Betrag von 6 mm und bleibt meist erheblich darunter; zur Berechnung der zu jedem Versuche gehörigen Temperatur wurden die während des Stromganges angegebenen Drucke verwandt. Diese Drucke sind nicht auf 0^0 reduziert, da die Schwankung die Grösse der Korrektion erreicht oder übersteigt. Die für die Dampfspannungskurven verwandten Drucke wurden reduziert

Tabelle I.

Vom Manometer angezeigter Druck (mm Hg).

I. Nr.	II. Vor dem Versuch	III. Während des Versuchs	IV. Nach dem Versuch	V. Differenz III—IV	I. Nr.	II. Vor dem Versuch	III. Während des Versuchs	IV. Nach dem Versuch	V. Differenz III—IV
1	—	725	(Baromet.)	—	18	—	718	(Baromet.)	—
2	—	717	„	—	19	—	715	„	—
3	648	648	646	—2	20	—	715	„	—
4	625	625	625	0	21	—	561	563	+2
5	619	616 ± 1	615	—1	22	475	477	—	—
6	506	508	—	—	23	383	393	391	—2
7	428	425	—	—	24	327	327	321	—6
8	366	366 ± 3	363	—3	25	266	270	264	—6
9	327	328 ± 1	322	—6	26	190	198	196	—2
10	224	229	224	—5	27	177	175 ± 2	173	—2
11	—	198	190	—8	28	—	173	173	0
12	184	182 ± 2	180	—2	29	157	157 ± 2	—	—
13	—	157	149	—8	30	127	128 ± 2	126	—2
14	97	112 ± 2	103	—9	31	129	127 ± 1	126	—1
15	106	107 ± 2	104	—3	32	96	97 ± 1	94	—3
16	63	68	66	—2	33	96	96 ± 1	96	0
17	64	68 ± 1	64	—4					

Die Temperaturmessung geschah mit einem aus 0,25 mm starken Drähten aus Konstanten und Kupfer hergestellten, mit Zinn verlötetem Thermoelement. Die zweite Lötstelle befand sich in Petroleum auf Eis. Die Spannung wurde durch Kompensation gegen ein Weston-Normal-Element gemessen. Als Eichpunkte wurden der Siedepunkt des Sauerstoffs und der Siedepunkt und Erstarrungspunkt des Stickstoffs benützt. Die Siedepunkte sind 25 bis 30 mal, der Erstarrungspunkt 5 mal bestimmt. Die wahre Temperatur der Eichpunkte wurde gemäss den von K. T. Fischer [1]) und mir gemachten Annahmen

[1]) K. T. Fischer und H. Alt, Sitzungsber. d. Bayer. Akad. d. Wiss. 32, 1902, S. 113—151.

bezw. Bestimmungen gewählt und zwar Siedepunkt des Sauerstoffs bei 715 mm = — 182,9° C; Siedepunkt des Stickstoffes bei 715 mm = — 196,17° C; Erstarrungspunkt des Stickstoffs = — 210,52° C. Die Änderung der Thermokraft des Elementes mit der Temperatur liess sich vollkommen durch eine Gerade darstellen. Das Thermoelement hielt seine E. M. K. während der ganzen Zeit der definitiven Versuche (ca. zwei Monate) konstant.

§ 4.

Ausführung der definitiven Versuche.

Die definitiven Versuche wurden mit flüssigem Sauerstoff und Stickstoff ausgeführt. Die Herstellung der Substanzen geschah im wesentlichen nach den von K. T. Fischer[1]) und mir beschriebenen Methoden. Die Herstellung des Sauerstoffs erfolgte durch Erhitzen von 250—300 g reinen chlorsauren Kalis in einer Hartglasretorte. Der entwickelte Sauerstoff ging durch zwei Waschflaschen mit Kalilauge, eine Flasche mit Jodkalilösung und durch eine als Windkessel benützte Wulff'sche Flasche, an der ausserdem noch ein Sicherheitsventil angebracht war. Von dieser letzten Flasche aus wurde das Gas direkt in das an a. O. beschriebene Kondensationsgefäss geführt, das, an einem Stativ gehalten, je nach der Heftigkeit der Gasentwicklung mehr oder weniger tief in eine grosse kugelige Dewarflasche mit flüssiger Luft eingetaucht werden konnte. Es wurde dabei darauf geachtet, dass das an dem Windkessel angebrachte und zugleich als Manometer verwendbare Sicherheitsventil atmosphärischen Druck oder höchstens kleinen Unterdruck zeigte, damit vermieden würde, dass Luft von aussen durch etwaige Undichtigkeiten der Leitung eintrete. Die häufig durchgeführte Analyse des gereinigten Gases ergab manchmal kaum bestimmbare Mengen

[1]) l. c. S. 114 und 133.

Fremdgas; dessen Gehalt stieg in keinem Fall über 0,6 %. Der Stickstoff wurde nach der an a. O. angegebenen Methode hergestellt, wobei nur durch Vermehrung der Eisenvitriollösung enthaltenden Waschflaschen dafür gesorgt wurde, dass schon dem im Gasometer aufgefangenen Gase, bevor es durch die Verbrennungsröhren ging, möglichst wenig Stickstoffdioxyd beigemengt sei. Obwohl dasselbe in den Verbrennungsröhren stets völlig zerlegt wurde, empfiehlt sich diese Vorsicht deshalb, weil das Stickstoffdioxyd in den Gasometern die Metallteile derselben stark angreift. Für die Reinheit des Stickstoffes gilt die von uns an a. O. angegebene Grenze von 0,3 %.

Zur Füllung des Fläschchens wurde bei Sauerstoff das nach aussen abgeschlossene Kondensationsgefäss, bei Stickstoff ein mit Gummistopfen und langem Kautschukschlauch versehenes Dewarfläschchen, in das das Kondensationsgefäss wiederholt ausgeleert worden war, an die Versuchsordnung herangebracht, dann möglichst rasch das verflüssigte Gas in das Verdampfungsfläschchen durch Filtrierpapier eingegossen, wobei darauf geachtet wurde, dass der Flüssigkeitsstrahl möglichst wenig mit der atmosphärischen Luft in Berührung komme. War das Verdampfungsfläschchen gefüllt, so wurde es sofort durch den Gummistopfen mit Glasrohr des Apparates verschlossen, nach sorgfältiger Trocknung mit einem Tuche oder Filtrierpapier in das Trockengefäss eingesetzt und der Apparat zum Versuche fertig gemacht.

Da in den Gleichungen der Thermodynamik, die die Grösse $\frac{d\,r}{d\,\vartheta}$ enthalten, gleichzeitig auch die spezifische Wärme der Flüssigkeit als Term auftritt, wurde versucht, auch diese Grösse zu bestimmen. Es bot dies keine Schwierigkeit, da die Versuchsanordnung dabei völlig die gleiche bleiben konnte. Die angewandte Methode dürfte, zweckentsprechend ausgearbeitet, wohl genaue Resultate ergeben. Da hier jedoch nur eine weniger genaue Bestimmung der spezifischen Wärme nötig erschien, wurde auf die Vervollkommnung der Methode in

dieser Richtung kein Wert gelegt. Der derselben zu Grunde liegende Gedanke besteht darin, ein durch Absaugen unterkühltes Quantum Flüssigkeit plötzlich wieder unter atmosphärischen Druck zu setzen. Dies wird sich dann durch Wärmezufuhr von aussen allmählich erwärmen. Führt man ausserdem noch Wärme, etwa durch eine Heizspirale zu, so lässt sich aus der so erhaltenen Temperatursteigerung unter Abzug der von aussen zugeführten Wärme und aus der bestimmbaren Menge der Flüssigkeit die spezifische Wärme derselben berechnen. Bei der Ausführung der Versuche wurde folgendermassen verfahren. Nachdem über der Flüssigkeit tiefer Druck, bei Sauerstoff ca. 80 mm, bei Stickstoff ca. 120 mm hergestellt war, wurde die durch Wärmezufuhr von aussen pro Zeiteinheit verdampfende Menge bestimmt. Da diese Verdampfungswärme bei dem herrschenden Druck nach den vorausgehenden Bestimmungen bekannt ist, kann daraus die Wärmezufuhr von aussen in Kalorien angegeben werden. Nun wurde vermittelst des Dreiweghahnsystems das evacuierte Verdampfungsgefäss mit dem mit Sauerstoff bezw. Stickstoff gefüllten Gasometer (G in Fig. 5 S. 16) verbunden, sodass atmosphärische Luft in das Gefäss nicht eindringen konnte; erst als der Druck zwischen Verdampfungsgefäss und Gasometer sich ausgeglichen hatte, also in ersterem kleiner Überdruck herrschte, wurde Kommunikation mit der äusseren Luft hergestellt. Unmittelbar darauf war sowohl Verdampfung als Temperaturzunahme im Gefäss gering, sodass kurz vor dem Durchgang der Marke durch das Mikroskop die Anfangstemperatur der Flüssigkeit ziemlich genau bestimmt werden konnte. Beim Durchgang der Marke wurde dann der Strom geschlossen und die Zeit notiert. Der Temperaturanstieg konnte im Fernrohr des Kompensationsgalvanometers genau beobachtet werden. War Konstanz der Temperatur eingetreten, d. h. der normale Siedepunkt der Flüssigkeit erreicht, so wurde der Strom geöffnet. Einige Beobachtungen der Zeitintervalle zwischen zwei Fadendurchgängen nach dem Versuch lieferten dann im Zusammen-

halt mit der bekannten Verdampfungswärme den Betrag der Wärmezufuhr nach dem Versuch; ein Beispiel mag dies erläutern.

Beispiel:

Zeit	Differ. d. Zeiten	Sauerstoff Gewicht
$7^h\ 02^m\ 02^s$		72,2 g
	50,5	
02 52,5		72,1 g
	50,5	
03 43		72,0 g

Herstellung des atmosphärischen Druckes. Infolge des einströmenden Gases wird das Fläschchen etwas schwerer. Temp. —200,00° C.

Zeit	Diff. d. Zeiten	Gewicht	
$7^h\ 08^m\ 10^s$		72,0 g	Strom
11 40			Strom geöffnet. Temp. —182,90°
12 58,5		71,2	
	47,5		
13 46		71,1	

Stromdauer: 210 sec = t'. Zeit von (72,0 g) bis (71,2 g) = 289 sec = t.

Die Wärmezufuhr vor dem Versuch beträgt:

$$\frac{0{,}100\,g}{50{,}5\,sec} \times 57{,}5\,^{1}) \frac{cal}{g} = 0{,}114 \frac{cal}{sec};$$

nach dem Versuch:

$$\frac{0{,}100\,g}{47{,}5\,sec} \times 52{,}1\,^{2}) \frac{cal}{g} = 0{,}109 \frac{cal}{sec};$$

mittlere Wärmezufuhr: $0{,}112 \frac{cal}{sec}$.

In der Zeit des Stromganges verdampften ausserdem 0,8 g Substanz.

Es wurde also von $7^h\ 8^m\ 10^s$ bis $7^h\ 12^m\ 59^s$ an Wärme zugeführt

$289 \times 0{,}112 = 29{,}48$ cal von aussen

$0{,}239 \times \frac{e^2 t'}{w} = 95{,}66$ cal durch den Strom [e = 24,51 V; t' = 210 sec; w = 330,6 Ω].

[1]) [2]) Verdampfungswärme bei der vor dem Versuch, bezw. nach dem Versuch herrschenden Temperatur (s. Tab. IV S. 45).

Da das Gewicht des leeren Fläschchens 55,50 g betrug, war die Flüssigkeitsmenge im Mittel 16,2 g. Dieselbe wurde um 17,1° erwärmt. Im ganzen wurden an Wärme verbraucht:

$$(c \times 16{,}2 \times 17{,}1) \text{ cal für Erwärmung,}$$

ausserdem $(0{,}8 \times 52{,}1)$ cal $= 41{,}68$ cal, da 0,8 g Substanz während des Versuches verdampften. Es ist anzunehmen, dass sich durch die Wärmezufuhr von aussen zuerst die oberste Flüssigkeitsschicht bis zum Siedepunkt erwärmt und dann verdampft, sodass zur Berechnung der dadurch verbrauchten Wärme die Verdampfungswärme bei atmosphärischem Druck zu verwenden ist. Schliesslich ergibt sich:

Zugeführte Wärme: 125,14 cal

Verbrauchte Wärme: 41,68 cal $+ (c \times 16{,}2 \times 17{,}1)$ cal

also: $$c = \frac{83{,}46}{16{,}2 \times 17{,}1} = 0{,}312 \frac{\text{cal}}{\text{g} \times \text{Grad}}.$$

Dabei ist c die mittlere spezifische Wärme im Intervall von $-200°$ C. bis $-183°$ C.

Störend ist, dass bei der vorhandenen Versuchsanordnung die durch Verdampfung der unterkühlten Substanz verbrauchte Wärme einen ziemlichen Betrag der gesamten zugeführten Wärme, bei kleineren Flüssigkeitsmengen fast die Hälfte bildet. Grössere Flüssigkeitmengen zu verwenden, erlaubten die Grössenverhältnisse des Apparates nicht, sodass auch durch die ungenaue Bestimmung der kleineren Mengen ein Fehler entstehen kann; der erstere Umstand könnte wohl durch Anwendung eines Rührers, was hier nicht geschah, vermindert werden. Die erhaltenen Resultate zeigen jedoch eine Übereinstimmung, die für den zu erreichenden Zweck völlig genügt. Die Versuche werden in Serien ausgeführt, sodass nach Beendigung des ersten Versuches sofort mit der noch vorhandenen Flüssigkeitsmenge der zweite Versuch angestellt wurde. Es konnten so bis zu drei Versuchen mit einer Füllung des Fläschchens vorgenommen werden.

§ 5.

Versuchs-Resultate.

Obwohl zur Erstellung der Dampfspannungskurven verhältnismässig wenig Punkte vorhanden sind, genügt ihre Anzahl doch, um zu erkennen, dass die von mir beobachteten Werte weder für Sauerstoff noch für Stickstoff mit früheren Beobachtungen übereinstimmen. In den Diagrammen Fig. 9 und 10, Taf. III sind die Beobachtungspunkte durch Kreischen gekennzeichnet. Für die Dampfspannung des Sauerstoffs liegen Messungen von Olszewski[1]) und Estreicher[2]) vor, ausserdem hat Baly[3]) nach der Ramsay-Young'schen Formel den Gang der Dampfspannung zwischen Siedepunkt des Sauerstoffs und des Stickstoffs, die als Fixpunkte gewählt wurden, berechnet. Endlich hat soeben Travers[4]) Mitteilung über einige von ihm beobachtete Punkte der Dampfspannungskurve gemacht. Diese letztere Bestimmung unterscheidet sich wesentlich von den übrigen dadurch, dass Travers nicht die Siedetemperatur bei bestimmtem Druck, sondern die Kondensationstemperatur misst. Im Diagramm Fig. 9 sind alle diese Beobachtungen verzeichnet und durch verschiedene Strichführung auseinandergehalten.

Mit der von Baly nach Ramsay-Young berechneten Kurve geht die von mir beobachtete im ganzen Verlauf ungefähr parallel. Berücksichtigt man, dass Baly als normalen Siedepunkt des Sauerstoffs 90,96° [5]) abs. benützt, während ich den von K. T. Fischer und mir schon früher benützten Wert von 90,6° abs. festhalte, so kann man sagen, dass, abgesehen von diesem Unterschied, die beiden Kurven

---

[1]) Aus Baly (s. u.) entnommen.

[2]) Th. Estreicher, Phil. Mag. (V) 40. 1895. S. 454—463.

[3]) E. C. C. Baly, Phil. Mag. (V) 49. 1900. S. 517—529.

[4]) M. W. Travers, G. Senter, A. Jaquerod. Nature 66. 1902. S. 382.

[5]) Baly, l. c.

nahe zusammenfallen, sodass also die von mir beobachtete Kurve der Ramsay-Young'schen Formel genügen wird. Die Estreicher'schen Werte und die wenigen Angaben von Olszewski zeigen nun, abgesehen davon, dass bei ihnen die Abweichungen von der Kurve ziemlich bedeutend sind, einen beträchtlich anderen Verlauf. Estreichers Werte fallen zwar mit den von mir beobachteten, wenn man sich meine Kurve noch bis zu ca. 20 mm extrapoliert denkt, am Ende zusammen, in der Mitte ergibt sich aber eine Maximalabweichung von ca. 0,7 °. Da die von mir beobachteten Temperaturen die tiefsten sind und nach allgemeiner Erfahrung besonders bei den kondensierten Gasen Siedeverzüge also Überhitzungen ausserordentlich leicht eintreten, möchte ich meine Beobachtungen als die richtigen ansehen und die Abweichungen des Estreicher'schen Wertes, dessen Temperaturbestimmung, wie der meinigen, das Konstant-Volum-Wasserstoffthermometer zu Grunde liegt, von denselben auf Siedeverzüge zurückführen. Dass bei meinen Versuchen Siedeverzüge möglichst vermieden waren, ist daraus zu entnehmen, dass nach unseren bisherigen Erfahrungen die hier angewandte Methode zur Vermeidung der Siedeverzüge, nämlich die Heizung im Inneren der Flüssigkeit, das beste Mittel zur Verhütung derselben ist. Die Beobachtungswerte von Travers, die wegen der prinzipiell anderen Methode besonderes Interesse beanspruchen, ergeben nun bei höheren Drucken nicht unerheblich tiefere Temperaturen als von Baly und mir verlangt. Bei ca. 300 mm trifft die Kurve von Travers die von mir beobachtete, um sodann etwas unter dieselbe zu sinken. Da die Temperaturen von Travers zu tief erscheinen, könnte man vermuten, dass bei dem Kondensationsverfahren Unterkühlungen des Gases unter seinem Kondensationspunkt eintreten könnten, wie im andern Falle Überhitzungen. Es wird unten nochmals ausführlich von dieser Abweichung der Beobachtungen von Travers von allen bisherigen Beobachtungen die Rede sein.

Für Stickstoff ist nur die von K. T. Fischer[1]) und mir angegebene Kurve sowie einige Ergänzungswerte[2]) zu derselben vorhanden. Dieselbe ist nebst den von mir beobachteten neuen Werten auf Diagramm Fig. 10 verzeichnet. Wenn nun auch bei der geringen Zahl der Beobachtungspunkte die absolute Genauigkeit der einzelnen Punkte nicht sehr gross sein kann, so zeigt sich doch eine systematische Abweichung zwischen den von uns früher erhaltenen Werten und meinen jetzigen und zwar auch in dem Sinne, dass Siedeverzüge dieselbe erklären können. Die Punkte der Nachtragsbestimmung jedoch, die in der Figur mit ⊙ bezeichnet sind, schliessen sich zwanglos dem Verlauf der Kurve an. Da diese Nachtragsbestimmung im wesentlichen nach der auch von mir angewandten Methode durchgeführt wurde und zur Vermeidung der Siedeverzüge dabei ebenfalls elektrische Heizung in Anwendung kam, da uns ferner der obere Endpunkt der Kurve, nämlich —210,52° C. für festen Stickstoff bei 89,2 mm Druck mit grosser Genauigkeit festzustehen scheint, habe ich diese Bestimmungen bei Feststellung meiner Kurve mit verwandt. Es wäre also nach meiner jetzigen Bestimmung anzunehmen, dass die von uns a. a. O. angegebene Dampfspannungskurve der Siedeverzüge wegen noch Korrekturen zu erfahren habe. Da es nicht Endzweck dieser Untersuchung ist, die genaue Dampfspannungskurve zu bestimmen, da vielmehr für die Bestimmung von $\frac{dr}{d\vartheta}$ bei den relativ grossen Fehlern von r eine sehr genaue Kenntnis der Temperatur nicht nötig, wurden nur soviel Punkte der Dampfspannungskurve bestimmt, als sich eben nebenher ergaben. Da aber die so erhaltenen Punkte sich mit wenigen Ausnahmen gut klar ausgesprochenen Kurven anschliessen, so schien mir die Annahme derselben, obwohl sie mit bisherigen Werten im Widerspruch stehen, wohl statthaft zu sein, umsomehr als

[1]) l. c. S. 142.

[2]) K. T. Fischer und H. Alt, Sitzungsber. d. bayer. Akademie d. Wiss. 32. 1902. S. 214.

nach den Erfahrungen, die wir bisher bei der Bestimmung von Dampfspannungen gemacht haben, die hier verwandte Methode, Verbindung des Messgefässes mit grossen evacuierten Behältern, die konstanten Druck garantieren und Vermeidung der Siedeverzüge durch elektrische Heizung die einwandfreiesten Resultate liefert.

Die aus meinen Beobachtungswerten durch graphische Interpolation und Abgleichung der ersten Differenzen erhaltenen Werte der Dampfspannung für Sauerstoff und Stickstoff sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die dritte Kolumne enthält die nach der Form $\frac{p_0 - p_1}{T_0 - T_1} = \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{d p}{d T}$ errechneten Werte von $\frac{d p}{d T}$.

Tabelle II.

Dampfspannung von					
Sauerstoff			Stickstoff		
p mm	T° Cels.	$\frac{dp}{dT}$ [mm-Grad]	p mm	T° Cels.	$\frac{dp}{dT}$ [mm-Grad]
60	—201,97	11,2	90	—210,46	14,3
80	—200,35	13,2	95	—210,12	15,1
100	—198,94	15,2	100	—209,80	16,1
120	—197,70	17,2	110	—209,22	18,5
140	—196,61	19,4	120	—208,71	20,6
160	—195,64	22,0	140	—207,79	23,8
180	—194,78	24,4	170	—206,64	28,0
200	—194,00	27,0	200	—205,64	32,3
250	—192,30	31,8	250	—204,13	36,4
300	—190,85	37,9	300	—202,89	41,7
350	—189,57	41,5	350	—201,76	44,5
400	—188,43	44,9	400	—200,74	53,2
450	—187,35	48,5	450	—199,84	58,3
500	—186,36	52,3	500	—199,02	63,4
550	—185,45	57,2	550	—198,26	68,2
600	—184,60	61,6	600	—197,56	73,8
650	—183,84	68,9	650	—196,90	80,3
700	—183,14	75,5	700	—196,31	88,2
720	—182,88	78,4	720	—196,06	

Zur Bestimmung der Verdampfungswärme und der Änderung derselben mit der Temperatur wurden im Ganzen 39 Versuche mit flüssigem Sauerstoff bezw. Stickstoff ausgeführt. Es zeigte sich nun bei Verwertung derselben, dass, abgesehen von den Versuchen, die eines Versuchsfehlers wegen, meist Explosion oder heftiges Stossen während der Heizung von vornherein auszuschliessen waren, eine Reihe von Versuchen sich ergaben, zu deren Ausschliessung von vornherein keine Berechtigung vorlag, die aber trotzdem eine ganz unmögliche Abweichung von den übrigen Werten — 10% bis 20% — zeigten. Da solche Abweichungen der Unsicherheit der Beobachtung nicht zuzuschreiben waren und bei der Kompliziertheit des untersuchten Vorganges eine grobe Störung wohl unterlaufen konnte, ohne dass dies zunächst von aussen ersichtlich war, wurden diese Versuche bei der Bestimmung des Endresultates ebenfalls ausgeschlossen. Es ist dies nicht so aufzufassen, dass die Versuche, die eine gewisse Grenze der Ungenauigkeit überschritten, einfach weggelassen worden wären, sondern es handelt sich dabei um Versuche, die, inmitten zwischen brauchbaren angestellt, plötzlich einen zehnfachen oder noch grösseren Betrag der Maximalabweichung der brauchbaren Versuche zeigten. Es dürfte diese Art der Sichtung des Beobachtungsmateriales wohl erlaubt sein. Dadurch mussten von den 39 Versuchen sechs zurückgewiesen werden, sodass auf circa sieben brauchbare Versuche ein unbrauchbarer kommt.

Die Berechnung der Verdampfungswärme sowie die Bestimmung der dem beobachteten Drucke entsprechenden Temperatur aus der Dampfspannungskurve wurde S. 20 ff. eingehend besprochen. Über die Dimensionen der Bestimmungsgrössen sei noch erwähnt:

Der Widerstand der Heizspirale betrug ca. 330 Ω. Es wurde bei höheren Drucken mit ca. 41 Volt Spannung gearbeitet. Da bei tiefen Drucken die hiedurch hervorgerufene starke Verdampfung ein Konstanthalten des Druckes nicht

zuliess, wurde bei diesen die Spannung auf 24 Volt erniedrigt. Auch einige Versuche bei hohem Druck wurden mit dieser Spannung ausgeführt, sodass ein Einfluss der Spannung — bei niederer Spannung wird der Fehler der regulären Verdampfung grösser — auf das Resultat ersichtlich werden müsste. Ein solcher Einfluss wurde nicht gefunden. Die angewandten Stromstärken berechnen sich hieraus zu 0,124 bezw. 0,073 Ampère. Es wurden 5 bis 6 g Substanz verdampft. Die reguläre Verdampfung während des Stromganges betrug 0,5 g bei 41 Volt bezw. 0,9 bis 1,0 g bei 24 Volt, also 1/10 bis 1/5 der gesamten Verdampfung, sodass für die Verdampfung durch den Strom 4,5 eventuell 5,5 bezw. 4,0 g übrig bleiben. Hiezu war eine Zeit von 190 sec bis 500 sec nötig. Die erhaltenen Werte ergeben sich aus Tabelle III. In dieser Tabelle ist in Kolumne 5 der Wert der Verdampfungswärme angegeben, der sich nach dem unten näher zu besprechenden Ausgleich ergibt. Die 6. Kolumne enthält den Fehler der einzelnen Beobachtung.

(Siehe Tabelle Seite 43.)

Diese Versuchsresultate sind in den Diagrammen Fig. 11 und 12, Taf. IV eingetragen. Die Versuchsresultate für Sauerstoff wurden graphisch ausgeglichen, da für sie die Annahme einer analytischen Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur nicht angängig erschien. Die aus dieser ausgeglichenenen Kurve entnommenen Werte sind in Tabelle III Kolumne 5 eingetragen. Bis zu einem Drucke von 198 mm entsprechend — 194,2° C sind die Abweichungen nicht sehr gross. Sie betragen im Mittel (arithm. Mittel der abs. Beträge der Fehler) 0,23 cal = 0,43 %. Von da an werden die Abweichungen beträchtlich grösser, man wird jedoch besonders angesichts der hohen Beträge der Verdampfungswärme bei 68 mm ein ausserordentlich starkes Ansteigen der Kurve annehmen müssen, ein Verhalten, das im merkwürdigen Gegensatz zu dem des Stickstoffs (s. u.) steht. Der mittlere Fehler der Beobachtung bei höheren Drucken

Tabelle III.

Sauerstoff						Stickstoff					
1. Nr.	2. p mm Hg.	3. T° Cels.	4. r cal	5. r′ korrig. cal	6. Δ = r′−r	1. Nr.	2. p mm Hg.	3. T° Cels.	4. r cal	5. r′ korrig. cal	6. Δ = r′−r
1	725	−182,8	51,91	52,07	+0,16	18	718	−196,2	48,63	48,72	+0,09
2	717	−182,9	52,24	52,08	−0,16	19	715	−196,2	48,73	48,72	−0,01
3	648	−183,8	52,17	52,17	0,00	20	715	−196,2	48,95	48,72	−0,23
4	625	−184,15	51,77	52,21	+0,44	21	561	−198,15	49,08	49,19	+0,11
5	616	−184,30	52,52	52,23	−0,29	22	477	−199,45	49,65	49,50	−0,15
6	508	−186,2	52,33	52,47	+0,14	23	393	−200,9	49,53	49,85	+0,32
7	425	−187,95	53,18	52,76	−0,42	24	327	−202,3	50,11	50,18	+0,09
8	366	−189,3	52,85	53,00	+0,15	25	270	−203,7	50,50	50,54	+0,04
9	328	−190,25	52,90	53,18	+0,28	26	198	−205,7	50,76	51,02	+0,26
10	229	−193,1	53,77	53,85	+0,12	27	175	−206,5	51,35	51,21	−0,14
11	198	−194,2	53,82	54,18	+0,36	28	173	−206,55	51,50	51,22	−0,28
12	182	−194,75	54,93	54,37	−0,56	29	157	−207,15	51,41	51,37	−0,04
13	157	−195,9	55,38	54,82	−0,56	30	128	−208,3	51,79	51,65	−0,14
14	112	−198,1	55,15	55,97	+0,82	31	127	−208,35	51,59	51,67	+0,08
15	107	−198,55	55,14	56,30	+1,16	32	97	−209,99	52,06	52,06	0,00
16	68	−201,3	58,04	58,85	+0,81	33	96	−210,05	51,85	52,07	+0,22
17	68	−201,3	59,59	58,85	−0,74						

lässt sich mangels einer geeigneten Annahme der Kurvenform nicht aus den Fehlerquadraten berechnen. Es wird daher der Fehler bei normalem Druck schätzungsweise zu 0,15 cal = 0,3 % angenommen und es ergibt sich für 760 mm

$$r_{760\ mm/\ -182{,}4^\circ\ C} = 52{,}02 \pm 0{,}15\ cal.$$

Die Änderung der Verdampfungswärme des Stickstoffs mit der Temperatur scheint einer geraden Linie zu folgen. Es wurde deshalb unter dieser Annahme nach der Methode der kleinsten Quadrate diese Gerade berechnet und gefunden:

$$r = 1{,}073 - 0{,}2428\ T\ (C).$$

Nach dieser Formel sind in Tabelle III die korrigierten Werte für Stickstoff berechnet. Der mittlere Beobachtungs-

fehler ergibt sich hieraus nach $\varepsilon = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n-m}}$ (n Anzahl der Beobachtungen, m Anzahl der Konstanten der Gleichung) zu 0,18 cal = 0,35 %.

Es berechnet sich darnach

$$r_{760\ mm/-195{,}67^\circ C} = 48{,}58 \pm 0{,}18\ cal.$$

Da von den Fehlern acht nach der einen Seite, sieben nach der andern Seite liegen, während einer gleich 0 ist und das Mittel der positiven Fehler 0,15 das der negativen 0,13 beträgt, so dürfte die Annahme einer Geraden die zutreffendste sein.

Aus den korrigierten Werten der Verdampfungswärme wurde nun die Änderung derselben mit der Temperatur berechnet.

Tabelle IV gibt Aufschluss über diese Grösse.

(Siehe Tabelle Seite 45.)

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme des flüssigen Sauerstoffs, bezw. Stickstoffs wurden nach dem oben angegebenen Verfahren in vier Serien neun Versuche ausgeführt. Dieselben ergaben als Resultat:

Tabelle V.

Sauerstoff						Stickstoff					
Serie	Nr.	W cal	m g	ΔT Grad	c $\frac{cal}{g \times Grad}$	Serie	Nr.	W cal	m g	ΔT Grad	c $\frac{cal}{g \times Grad}$
I	1	83,46	16,2	17,1	0,312	II	3	64,36	13,4	11,7	0,414
I	2	67,41	11,8	16,0	0,357	II	4	43,44	9,5	10,6	0,431
IV	8	101,01	17,2	17,2	0,341	III	5	69,27	13,05	11,7	0,454
IV	9	78,98	12,75	16,4	0,378	III	6	45,41	9,38	11,0	0,440
						III	7	19,68	6,83	7,0	0,412

Eine systematische Änderung der spezifischen Wärme mit der Grösse des Temperaturintervalles kann aus den Resultaten nicht geschlossen werden. Man muss sie also als die mittlere spezifische Wärme für das ganze Intervall be-

Tabelle IV.

Sauerstoff			Stickstoff		
T° Cels.	r (cal)	$\frac{dr}{d\vartheta}\left(\frac{cal}{Grad}\right)$	T° Cels.	r (cal)	$\frac{dr}{d\vartheta}\left(\frac{cal}{Grad}\right)$
—183,0	52,09	—0,10	—196,5	48,78	
—183,5	52,14	—0,11	—197,0	48,91	
—184,0	52,20	—0,11	—197,5	49,03	
—184,5	52,25	—0,11	—198,0	49,15	
—185,0	52,31	—0,13	—198,5	49,27	
—185,5	52,38	—0,14	—199,0	49,39	
—186,0	52,45	—0,14	—199,5	49,51	
—186,5	52,52	—0,15	—200,0	49,63	
—187,0	52,60	—0,16	—200,5	49,75	
—187,5	52,68	—0,16	—201,0	49,88	
—188,0	52,76	—0,17	—201,5	50,00	konstant = — 0,243
—188,5	52,85	—0,18	—202,0	50,12	
—189,0	52,94	—0,18	—202,5	50,24	
—189,5	53,03	—0,19	—203,0	50,36	
—190,0	53,13	—0,20	—203,5	50,48	
—190,5	53,23	—0,21	—204,0	50,60	
—191,0	53,34	—0,22	—204,5	50,73	
—191,5	53,45	—0,23	—205,0	50,85	
—192,0	53,57	—0,24	—205,5	50,97	
—192,5	53,69	—0,25	—206,0	51,09	
—193,0	53,82	—0,27	—206,5	51,21	
—193,5	53,96	—0,29	—207,0	51,33	
—194,0	54,11	—0,32	—207,5	51,45	
—194,5	54,28	—0,35	—208,0	51,57	
—195,0	54,46	—0,37	—208,5	51,70	
—195,5	54,65	—0,40	—209,0	51,82	
—196,0	54,86	—0,44	—209,5	51,94	
—196,5	55,09	—0,48	—210,0	52,06	
—197,0	55,34	—0,52			
—197,5	55,61	—0,57			
—198,0	55,91	—0,65			
—198,5	56,26	—0,75			
—199,0	56,66	—0,82			
—199,5	57,08	—0,87			
—200,0	57,53	—0,92			
—200,5	58,00	—0,99			
—201,0	58,52	—1,10			
—201,5	59,10	—1,22			

trachten. Dasselbe ist für Sauerstoff von —200° C. bis —183° C., für Stickstoff von —208° C. bis —196° C. Für Sauerstoff ergibt sich aus obigen Resultaten

$$c_{(-200^\circ\text{ C. bis }-183^\circ\text{ C.})} = 0{,}347 \pm 0{,}014 \left[\frac{\text{cal}}{\text{g} \times \text{Grad}}\right].$$

Für Stickstoff

$$c_{(-230^\circ\text{ C. bis }-196^\circ\text{ C.})} = 0{,}430 \pm 0{,}008 \left[\frac{\text{cal}}{\text{g} \times \text{Grad}}\right].$$

Dewar[1]) hat aus der Menge der Substanz, die beim Absaugen verdampfen muss, bis die Flüssigkeit bis zum Erstarrungspunkt abgekühlt ist, auf die Grösse der spezifischen Wärme von Wasserstoff und Stickstoff geschlossen und gibt für den letzteren 0,43 an, also ein Wert, der mit dem von mir erhaltenen, vollkommen übereinstimmt.

§ 6.

Verwendung der Versuchsresultate.

Es sollen nun die im vorigen experimentell bestimmten Grössen r, $\frac{dr}{d\vartheta}$, c in die Gleichungen der Thermodynamik eingesetzt werden, um die Übereinstimmung der von diesen Gleichungen geforderten Zusammenhänge mit der Erfahrung zu prüfen.

Die Clapeyron'sche Gleichung

$$r = \vartheta\,(v_1 - v_2)\,\frac{dp}{d\vartheta}$$

gibt eine Beziehung zwischen der Spannungsänderung mit der Temperatur, der Verdampfungswärme und dem spezifischen Volumen des Dampfes. Löst man diese Gleichung nach $v_1 - v_2$ auf, und berücksichtigt, dass die Verschiedenheit der Masssysteme, in denen die einzelnen Terme der Gleichung gemessen sind, noch die Multiplikation mit einem Faktor bedingt, so erhält man schliesslich

$$v_1 - v_2 = 3{,}1414 \times 10^4 \times \frac{r}{\vartheta \times \frac{dp}{d\vartheta}}$$

[1]) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. 68. 1901. S. 361.

wobei r in cal, ϑ in abs. Temperaturgraden, v_1 und v_2 in $\frac{ccm}{g}$ und $\frac{d\,p}{d\,\vartheta}$ in $\frac{mm\ Hg}{Grad}$ angegeben wird. v_2, dessen Einfluss auf das Resultat sehr gering ist, ergibt unter Benützung des von Travers[1]) für die Dichte des flüssigen Sauerstoffs angegebenen Wertes d = 1,131 : v_2 = 0,9. Es wurde nun diese Formel zunächst dazu verwandt, unter der Annahme der Richtigkeit der beobachteten Grössen die Abweichung des Sauerstoffdampfes vom Gasgesetze[2]) zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurde nach der Clapeyron'schen Formel das spezifische Volum berechnet und der Ausdruck $p \diagup v_1$ gebildet. Daneben wurde für jede einzelne Temperatur nach dem Gasgesetze $p \diagup v$ berechnet, wobei für v_0 (nach Kohlrausch Leitfaden Tabelle 2a) $v_0 = \frac{1}{0.0014294}$ gesetzt wurde. Tabelle VI enthält in Kolumne 6 den Wert von $p \diagup v_1$, der aus dem nach der Clapeyron'schen Gleichung aus dem beobachteten $\frac{d\,p}{d\,\vartheta}$ berechneten v_1 gebildet ist. Kolumne 7 enthält die aus dem Gasgesetze berechneten Werte.

(Siehe Tabelle Seite 48.)

Man erkennt, abgesehen vom ersten Werte, eine starke Abweichung des Verhaltens des Sauerstoffdampfes vom Gasgesetze und zwar in dem Sinne, dass die aus der Clapeyron'schen Gleichung berechneten Werte von $p \diagup v$ stets grösser sind, als die aus dem Gasgesetze berechneten.

Dewar hat mehrere Bestimmungen des spezifischen Volumens gesättigten Sauerstoffdampfes ausgeführt[3]) und gefunden

bei 90,5° abs. und 760 mm Druck $v = 225.8\ \frac{ccm}{g}$.

---

[1]) Travers Experim. Study of Gases. S. 247.

[2]) Dabei ist unter dem „Gasgesetz" verstanden:

$$p\,v = p_0\,v_0\,(1 + \alpha\,T);\ \alpha = \frac{1}{273}.$$

[3]) J. Dewar, Chem. News. 85, 1902, p. 73—75.

Tabelle VI.

1. p	2. ϑ	3. r	4. $\frac{dp}{d\vartheta}$ beobachtet	5. v_1 a. d. Clapeyron'schen Gleichung	6. $p \times v_1$ a. d. Clapeyron'schen Gleichung	7. $p \times v$ a. d. Gasgesetz	8. v_1 a. d. Gasgesetz	9. $\frac{dp}{d\vartheta}$ a. d. Clap. Gleich.	10. $\frac{dp}{d\vartheta}$ n. Travers.
700	89,86	52,10	75,5	242,1	$169{,}5 \times 10^3$	$175{,}0 \times 10^3$	241,7	75,9	
650	89,16	52,17	68,9	267,7	174,0	173,6	260,1	70,9	70,4
600	88,40	52,26	61,6	302,4	181,4	172,2	279,4	66,7	
550	87,55	52,38	57,2	329,6	181,3	170,5	301,8	62,5	60,2
500	86,64	52,50	52,3	364,9	182,5	168,7	328,6	58,1	
450	85,63	52,66	48,5	399,2	179,6	166,8	360,8	53,7	52,6
400	84,57	52,84	44,9	437,1	174,8	164,7	400,9	49,1	
350	83,41	53,05	41,5	481,3	168,5	162,5	451,9	44,3	43,5
300	82,15	53,30	37,9	537,3	161,2	160,0	519,2	39,3	
250	80,70	53,64	31,8	657,5	164,4	157,2	612,1	34,2	33,1
200	79,00	54,11	27,0	797,8	159,6	153,9	749,0	28,8	
150	76,89	54,91	20,6	1090	163,5	149,7	972,0	23,1	
120	75,30	55,72	17,2	1353	162,4	146,7	1190	19,6	
100	74,06	56,59	15,2	1580	158,0	144,3	1404	17,1	
90	73,38	57,28	14,2	1728	155,5	142,9	1546	15,9	
80	72,65	57,92	13,2	1898	151,8	141,5	1722	14,6	
70	71,87	58,67	12,4	2069	144,8	140,0	1947	13,2	
60	71,03	59,67	11,2	2357	141,4	138,3	2072	12,7	

Hieraus berechnet sich für

$\vartheta = 90{,}5^0$; $p = 760$ mm; $p \times v = 171{,}6 \times 10^3$.

Aus dem Gasgesetze ergäbe sich:

$\vartheta = 90{,}5^0$; $p = 760$ mm; $p\,v = 176{,}3 \times 10^3$.

Es zeigt sich also nach der experimentellen Untersuchung von Dewar, dass das Produkt $p \times v$ tatsächlich kleiner ist, als aus dem Gasgesetz berechnet wird; dies steht in Widerspruch mit den oben aus der Clapeyron'schen Gleichung gezogenen Schlüssen.

Auf denselben Widerspruch kommt man auch von andrer Seite.

Es wird nämlich unten gezeigt werden, dass sich die Annahme nicht abweisen lässt, es müsse der Ausdehnungscoëffizient des Sauerstoffdampfes $\left(\frac{d\,v}{d\,\vartheta}\right)_p$ bei hohen Drucken wenig, bei tiefen Drucken immer mehr und mehr grösser sein als der des idealen Gases, sodass sich also daraus bei abnehmender Temperatur in Wahrheit kleinere Werte für das spezifische Volumen ergeben, als sie nach den Gasgesetzen berechnet werden. Dieser Gang der Abweichung des Ausdehnungscoëffizienten stimmt dem Sinne nach mit dem oben aus der Dewar'schen Bestimmung abgeleiteten überein. An diesen beiden experimentell mit grosser Zuverlässigkeit bestimmten Tatsachen lässt sich kaum zweifeln. Man muss demnach annehmen, dass die oben nach der Clapeyron'schen Formel errechnete Abweichung vom Gasgesetze der Wirklichkeit nicht entspricht. Da sowohl r als ϑ hinreichend sicher bestimmt sind, kann die Ursache dieses Widerspruches nur an der Entnahme von $\frac{d\,p}{d\,\vartheta}$ aus der Dampfspannungskurve, also an dieser selbst liegen. Um dafür Anhaltspunkte zu gewinnen, wurde nun die Gültigkeit des Gasgesetzes für Sauerstoffdampf angenommen, darnach die spezifischen Volumina berechnet unter Zugrundelegung des Dewar'schen Wertes für das spezifische Volum bei 760 mm und 90,5° abs. und der Formel

$$v_1 = 1896{,}2 \times \frac{\vartheta}{p};$$

mit Hilfe dieses Wertes für v_1 wurde sodann aus der Clapeyron'schen Gleichung das $\frac{d\,p}{d\,\vartheta}$, das dem Gasgesetz entspräche, errechnet. Kolumne 8 und 9 der Tabelle VI geben die erhaltenen Resultate. Hieraus ergibt sich, dass dieses $\frac{d\,p}{d\,\vartheta}$ ständig, und zwar um ca. 10% — vom ersten Werte wieder abgesehen — grösser ist, als das berechnete. Da nun $\frac{d\,p}{d\,\vartheta}$ stets grösser ist, als der in Fig. 9 verzeichneten Kurve entspricht, ist es nicht möglich, eine neue Dampfspannungskurve zu zeichnen, die diesen Werten von $\frac{d\,p}{d\,\vartheta}$ genügt und zugleich sowohl

durch den normalen Siedepunkt, als auch durch den Endpunkt, z. B. beim Drucke 60 mm oder einem noch geringeren Drucke hindurchgeht. Die Kurve wird vielmehr an jeder Stelle gegen die Abscissenaxe schwächer gekrümmt sein als die gezeichnete Kurve. Da bei Beobachtungen der Dampfspannung erfahrungsgemäss Siedeverzüge die grössten Fehler bedingen, so wird man annehmen dürfen, dass Temperaturen eher zu hoch als zu niedrig bestimmt worden sind. Bleibt man bei dieser Annahme und versucht eine Dampfspannungskurve zu zeichnen, die den obigen für $\frac{dp}{d\vartheta}$ berechneten Werten genügt, so kann man dieselbe mit einem Bestimmungspunkte bei tiefem Drucke zusammenfallen lassen. Im weiteren Verlaufe aber bei steigendem Drucke wird diese Kurve im Diagramm Fig. 9 stets weiter sich über die verzeichnete Kurve erheben, ihre Temperaturangaben werden tiefer sein. Eine solche Kurve führt dann zum Anschluss an die aus den von Travers (vgl. S. 38) ermittelten Werten konstruierte. Dieselbe zeigt in der Tat eine bedeutend geringere Krümmung von der Abscissenaxe weg und berechnet man aus den Angaben von Travers $\frac{dp}{d\vartheta}$, indem man z. B. bildet $\frac{700\text{ mm} - 600\text{ mm}}{\vartheta_{700\text{ mm}} - \vartheta_{600\text{ mm}}}$ und diesen Wert als $\frac{dp}{d\vartheta}$ für 650 mm nimmt, so ergeben sich die in Tabelle VI Kolumne 10 verzeichneten Werte, die innerhalb der annehmbaren Fehlergrenzen mit den aus der Clapeyron'schen Formel unter Annahme der Gültigkeit des Gasgesetzes berechneten Werten übereinstimmen. Es wäre hiernach anzunehmen, dass sämtliche nach den bisher gebräuchlichen Methoden durchgeführten Bestimmungen der Dampfspannung des Sauerstoffes bei höheren Drucken durch Siedeverzüge nicht unbeträchtlich gestört wurden. Vor allem wäre diese Störung auch bei der Bestimmung des normalen Siedepunktes des Sauerstoffes vorhanden gewesen, den Olszewski-Wroblewski zu 90,6° abs., Baly sogar zu 90,96° abs. bestimmt haben, während die von Travers mit dem Konstant-Volum-Wasserstoffthermometer ausgeführte Bestimmung nur

90,10° abs. ergibt. Eine Entscheidung über diese Frage können nur wiederholte Dampfspannungsbestimmungen nach der Kondensationsmethode liefern.[1])

Wendet man auf Stickstoff die Clapeyron'sche Gleichung in der Art an, dass man das Volum nach dem Gasgesetze und mit Verwendung des von Dewar an a. O. gemessenen Wertes des spezifischen Volumens von Stickstoffdampf bei 90,5° abs. und 760 mm (also überhitzt), berechnet nach

$$v_1 = 256{,}83 \times \frac{760}{90{,}5} \times \frac{T'}{p'}$$

($v_2 = 1{,}3$ n. Travers, l. c. S. 247).

so erhält man für $\frac{dp}{d\vartheta}$ die in Tabelle VII verzeichneten Werte.

Tabelle VII.

p	ϑ	$v_1 - v_2$	r	$\frac{dp}{d\vartheta}$	$\frac{dp}{d\vartheta}$ beobachtet	$\frac{dp}{d\vartheta}$ n. Fischer-Alt
760	77,33	218,2	48,58	90,5	—	91,0
730	77,00	226,2	48,66	87,8	—	89,3
600	75,44	269,9	49,04	75,5	73,8	76,7
500	73,98	317,8	49,40	66,0	63,4	66,3
400	72,26	388,3	49,82	55,8	53,2	56,0
300	70,11	502,7	50,33	44,9	41,7	45,5
250	68,82	592,4	50,65	39,0	36,4	38,2
200	67,36	725,1	51,01	32,8	32,3	31,9
180	66,70	797,9	51,17	30,2	29,2	29,1
170	66,35	840,5	51,25	28,9	28,0	—
150	65,61	942,1	51,43	26,1	25,6	25,3
120	64,29	1154	51,75	21,9	20,6	20,3
100	63,20	1362	52,02	19,0	17,2	15,5
90	62,54	1497	52,17	17,5	14,3	(11,8)

[1]) Die weiterhin aus den Grössen r, ϑ, und $\frac{dr}{d\vartheta}$ gezogenen Schlüsse hängen nur in geringem Masse von Fehlern in der Temperaturbestimmung ab, sodass Schwankungen in derselben, wie sie nach obigem denkbar sind, am Wesentlichen der im folgenden gezogenen Schlüsse nichts ändern.

Hier stimmen in dem Intervall von 760 mm bis 120 mm Berechnung und Beobachtung innerhalb der annehmbaren Fehlergrenzen überein. Zwischen 120 mm und 90 mm zeigen sich Unterschiede. Auch wenn man $\frac{dp}{d\vartheta}$ aus dem von K. T. Fischer[1]) und mir ausgeführten nachträglichen Dampfspannungsbestimmungen berechnet — dieselben sind, wie S. 39 erwähnt, von mir zur Konstruktion des Kurvenstückes zwischen 120 mm und 90 mm verwandt worden —, so ergeben sich noch Unterschiede, die mit Beobachtungsfehlern nicht mehr erklärt werden können. Da Bestimmungen des spezifischen Volumens gesättigten Stickstoffdampfes noch gar nicht ausgeführt sind und von andrer Seite Andeutungen über Abweichungen desselben vom Gasgesetze nicht gegeben werden, muss die Lösung des Widerspruches zwischen Berechnung und Beobachtung der experimentellen Bestimmung des spezifischen Volumens gesättigten Stickstoffdampfes vorbehalten bleiben.

Die Kenntnis der Grössen r, $\frac{dr}{d\vartheta}$ und c erlaubt ferner die spezifische Wärme des gesättigten Dampfes bei konstantem Druck zu bestimmen. Die allgemeine Gleichung, die die genannten Grössen mit einander verbindet, lautet[2])

$$c_1 - c_2 = \frac{dr}{d\vartheta} - \frac{r}{\vartheta} + \frac{r}{v_1 - v_2}\left\{\left(\frac{dv_1}{d\vartheta}\right)_p - \left(\frac{dv_2}{d\vartheta}\right)_p\right\}^{3})$$

Dabei beziehen sich die Grössen mit dem Index 1 bezw. 2, wie üblich, auf die gasförmige beziehungsweise flüssige Phase. c bedeutet die spezifische Wärme bei konstantem Druck.

---

[1]) l. c. S. 214.

[2]) Planck, Thermodynamik S. 138.

[3]) Diese Gleichung hat neuerdings Thiesen in anderer Form angegeben; dieselbe eignet sich jedoch hier nicht wegen des Gliedes $\frac{d}{d\vartheta} \log \frac{v_1 - v_2}{\vartheta}$, das nach der bisherigen Kenntnis der betreffenden Konstanten nicht zu bestimmen ist. (Thiesen, Ann. d. Phys. 9, S. 81, 1902.)

Nimmt man an, dass für den gesättigten Dampf das Gasgesetz anwendbar sei und vernachlässigt v_2 gegen v_1, so reduziert sich diese Gleichung auf die einfache Form

$$c_1 = c_2 + \frac{dr}{d\vartheta}.$$

Man erkennt sofort, dass diese Form für Sauerstoff nicht anwendbar ist, denn bei einer Temperatur von —195° C. hat $\frac{dr}{d\vartheta}$ (vgl. Tab. IV S. 45) bereits den Wert —0,37 erreicht, um von da an stark im negativen Sinne zu wachsen. Setzt man $c_2 = 0{,}35$, so ergäbe sich also von —195° C. an, entsprechend einem Druck von ca. 180 mm, ein stets wachsender negativer Wert der spezifischen Wärme. Eine ungenaue Bestimmung von $\frac{dr}{d\vartheta}$ kann hieran nicht die Schuld tragen, denn wenn auch bei 180 mm die Maximalabweichung der beobachteten Verdampfungswärme 0,56 cal beträgt, so sind doch genügend viele Bestimmungen bei tiefem Drucke vorhanden, um den Gang der Kurve so sicher vorzuzeichnen, als es hier nötig ist. Insbesondere erlauben die Beobachtungsresultate bei 68 mm, auch wenn man ihre grosse Unsicherheit berücksichtigt, nicht, den Gang der Kurve wesentlich zu ändern. Eine Änderung von $\frac{r}{\vartheta}$ hätte, auch wenn man beträchtliche Änderungen von r zulässt, nur geringen Einfluss auf das Endresultat wegen des Termes ϑ im Nenner. Es bleibt also nur übrig, anzunehmen, dass Sauerstoffdampf bei einem Drucke unter 180 mm dem Gasgesetze nicht mehr folgt, dass also die Grösse $\left(\frac{dv}{d\vartheta}\right)_p$, d. i. der Ausdehnungscoëffizient, von dem Gasgesetze abweicht. Da hier also die vereinfachte zweite Form der Gleichung versagt, muss man auf die erste zurückgreifen. Vernachlässigen wir, was besonders bei dem grossen Werte von v_1 bei tiefen Drucken erlaubt ist, v_2 gegen v_1, so können wir obige Gleichung in der Form schreiben:

$$c_1 - c_2 = \frac{dr}{d\vartheta} - \frac{r}{\vartheta} + \frac{r}{v}\left(\frac{dv}{d\vartheta}\right)_p.$$

Berechnet man für die höheren Drucke die spezifische Wärme des Dampfes unter der Annahme des Gasgesetzes, so ergibt sich, wie schon erwähnt, eine stetige Abnahme derselben. Da es im folgenden nur darauf ankommen wird, zu berechnen, ob die zu einem vernünftigen Resultat erforderlichen Abweichungen vom Gasgesetz auch wirklich zugegeben werden können, und da man zur Aufstellung einer plausiblen Annahme gezwungen ist, so bleibt die Form derselben willkürlich. Es sei im folgenden die Annahme gemacht, dass die spezifische Wärme bis zum Drucke 180 mm nach der vereinfachten Form abnähme, bis zu einem beliebig kleinen Werte der der Einfachheit halber $= 0$ gesetzt werden soll; unter dieser Annahme soll dann die Abweichung des Ausdehnungscoëffizienten von Sauerstoffdampf vom Gasgesetze von 180 mm ab berechnet werden. Dadurch kommt natürlich eine Diskontinuität herein. Man könnte auch von höherem Drucke an die spezifische Wärme des Dampfes weniger stark abnehmen lassen bis zu einem Grenzwerte und hieraus eine kontinuierliche Abweichung des gesättigten Dampfes vom Gasgesetz errechnen. Da jedoch die beiden Unbekannten, spezifische Wärme und diese Abweichung doch nicht gleichzeitig exakt aus der einen Gleichung bestimmt werden können, sei die angegebene Annahme der Einfachheit halber gemacht. Setzen wir $c_1 = 0$, so ergibt sich:

$$\frac{r}{\vartheta} - \frac{d\,r}{d\,\vartheta} - c_2 = \frac{r}{v}\left(\frac{d\,v}{d\,\vartheta}\right)_p$$

oder:

$$\left(\frac{d\,v}{d\,\vartheta}\right)_p = \frac{v}{r}\left(\frac{r}{\vartheta} - \frac{d\,r}{d\,\vartheta} - c_2\right).$$

Da alle Grössen auf der rechten Seite bekannt sind, ergibt sich daraus $\left(\frac{d\,v}{d\,\vartheta}\right)_p$, d. h. der Ausdehnungscoëffizient bei der Temperatur ϑ. Dabei ist zunächst v aus dem oben erwähnten Werte von Dewar bis zu 180 mm nach dem Gasgesetze berechnet. Natürlich ändert sich von da ab v, und gerade auf diese Änderung kommt es an. Es wurde deshalb von

180 mm, entsprechend —195° C., an in Intervallen von je 1° $\left(\frac{d\,v}{d\,\vartheta}\right)_p$ bestimmt und mit dem erhaltenen Werte v korrigiert. In welcher Weise dies geschah, ist aus dem folgenden Beispiel ersichtlich. Für T = —195° C. erhalten wir aus den Tabellen II, III und IV:

T	ϑ	p	v[1])	r	$\frac{d\,r}{d\,\vartheta}$	$\frac{r}{\vartheta}$	c_1	c_2
—195°	78°	175 mm	845 $\frac{ccm}{g}$	54,46	—0,37	0,69	0	0,35

Also: $\left(\frac{d\,v}{d\,\vartheta}\right)_p = \frac{845}{54,5}\,(0,69 + 0,37 - 0,35) = 11,0\left[\frac{ccm}{Grad}\right]$.

Der Temperatur —196° C. entspricht (Tab. II) p = 151 mm. Es wurde nun angenommen, dass in dem kleinen Intervall von 175 mm bis 151 mm das Boyle'sche Gesetz gilt, dass also

$$\frac{v}{v'} = \frac{p'}{p};\quad v' = v\,\frac{p}{p'}.$$

Ist bei

$$\vartheta = 78°,\ p = 175\text{ mm},\ v = 845\,\frac{ccm}{g}$$

so ist bei

$$\vartheta = 78°,\ p = 151\text{mm},\ v' = \frac{845 \times 175}{151} = 978\,\frac{ccm}{g}.$$

Nun ist nach obiger Berechnung für 78° abs., also auch nahezu zwischen 78° und 77°, $\left(\frac{d\,v}{d\,\vartheta}\right)_p = 11,0\,\frac{ccm}{Grad}$; es ergibt sich also bei 1° Temperaturabnahme für v

$$[\vartheta = 77°,\ p' = 151\text{ mm}],\ v = \frac{978}{967}\,\frac{-11,0}{\frac{ccm}{g}},$$

also völlig übereinstimmend mit dem aus Tabelle VIII ersichtlichen Werte für v nach dem Gasgesetze berechnet. Auf diese Weise wurde nun von Grad zu Grad sowohl $\left(\frac{d\,v}{d\,\vartheta}\right)_p$ berechnet, als auch eventuell v dem errechneten $\left(\frac{d\,v}{d\,\vartheta}\right)_p$ entsprechend korrigiert.

Aus $\left(\frac{d\,v}{d\,\vartheta}\right)_p = \frac{ccm}{g}$ können wir sodann den Ausdehnungscoëffizienten nach gebräuchlicher Bezeichnung (α) er-

[1]) Aus dem Gasgesetz berechnet nach der Formel auf S. 49.

rechnen, der natürlich nur für das betreffende Intervall (im Beispiel für 78° bis 77°) gilt, d. h. die Volumausdehnung in Kubikcentimetern, die zwischen 78° abs. und 77° abs. bei einer Temperatursteigerung um 1° bei konstant gehaltenem Druck die Gasmenge erfährt, die bei 0° C. und demselben Druck 1 ccm einnehmen würde. Hiezu brauchen wir noch das Volum von 1 g Sauerstoff bei 0° und verschiedenen Drucken. Dasselbe wurde mit Zugrundelegung des Wertes $d_{0°/760\ mm} = 0{,}0014294$ berechnet und in der Tabelle mit v_0 bezeichnet. Die Resultate dieser Berechnung gibt die folgende Tabelle. Derselben sind noch die Werte der spezifischen Wärme vorausgeschickt, die sich nach obigem (S. 53) für Drucke grösser als 180 mm berechnen.

(Siehe Tabelle Seite 57.)

Dass hier der erste der berechneten Werte für den Ausdehnungscoëffizienten kleiner ist als $\alpha = \frac{1}{273}$, hat wohl seinen Grund in der Ungenauigkeit der mit Rechenschieber durchgeführten Rechnung. Im übrigen nehmen die Werte für α mit abnehmender Temperatur stark zu, den Gang derselben veranschaulicht das Diagramm Fig. 13, Taf. V. In demselben ist für die höheren Drucke $\alpha = 0{,}00367$ gesetzt. Von —195° an nimmt α rasch zu. Da die Volumzunahme ΔV eines Gases vom Volum v_0 bei 0° bei konstantem Druck gegeben ist durch

$$\Delta V = v_0 \, \alpha' \times T_1$$

wenn α' den mittleren Ausdehnungscoëffizienten im Intervall von 0° bis T_1° darstellt, und durch

$$\Delta V = v_0 \int_0^{T_1} \alpha \, dT,$$

wenn α den mit der Temperatur veränderlichen Ausdehnungscoëffizienten bedeutet, so erhält man als Definition des mittleren Ausdehnungscoëffizienten im Intervall von 0° bis T_1°

$$\alpha' = \frac{\int_0^{T_1} \alpha \, dT}{T_1}.$$

Tabelle VIII.

T° Cels.	ϑ° abs.	p mm Hg	v $\frac{\text{ccm}}{\text{g}}$	r	$\frac{dr}{d\vartheta}$	$\frac{r}{\vartheta}$	c_2	c_1	$\left(\frac{dv}{d\vartheta}\right)_p$ $\frac{\text{ccm}}{\text{g-Grad}}$	v korr. $\frac{\text{ccm}}{\text{g}}$	v_0	α
—183	90	—	—	52,09	—0,10	—	0,35	0,25	—	—	—	
—184	89	—	—	52.20	—0,11	—	„	0.24	—	—	—	
—185	88	—	—	52.31	—0,13	—	„	0.22	—	—	—	
—186	87	—	—	52,45	—0.15	—	„	0,20	—	—	—	
—187	86	—	—	52.60	—0,16	—	„	0.19	—	—	—	
—188	85	—	—	52,76	—0,18	—	„	0,17	—	—	—	
—189	84	—	—	52.94	—0,19	—	„	0,16	—	—	—	
—190	83	—	—	53,13	—0,21	—	„	0,14	—	—	—	$\frac{1}{273} = 0{,}00367$
—191	82	—	—	53,34	—0,23	—	„	0,12	—	—	—	
—192	81	—	—	53,57	—0,25	—	„	0,10	—	—	—	
—193	80	—	—	53,82	—0,29	—	„	0,06	—	—	—	
—194	79	—	—	54,11	—0,32	—	„	0,03	—	—	—	
—195	78	175	845	54.46	—0.37	0,69	0,35	0,00	11,0	—	3038	0,00362 $\left(\frac{1}{276}\right)$
—196	77	151	967	54,86	—0,41	0,71	„	„	14,1	967	3521	0,00400 $\left(\frac{1}{250}\right)$
—197	76	133	1083	55,35	—0,52	0,72	„	„	17,4	1083	3998	0,00435 $\left(\frac{1}{230}\right)$
—198	75	115	1237	55,91	—0,65	0,74	„	„	23,0	1234	4623	0,00498 $\left(\frac{1}{201}\right)$
—199	74	99	1417	56,66	—0,82	0,76	„	„	30,3	1397	5371	0,00564 $\left(\frac{1}{177}\right)$
—200	73	85	1628	57,53	—0,92	0,79	„	„	38,1	1611	6255	0,00609 $\left(\frac{1}{164}\right)$
—201	72	72	1896	58,52	—1,10	0,81	„	„	49,7	1865	7385	0,00673 $\left(\frac{1}{149}\right)$

Es ergibt sich also graphisch der mittlere Ausdehnungscoëffizient als die Ordinate der zur T-Axe parallelen Geraden, die mit den Endordinaten und der T-Axe dieselbe Fläche einschliesst wie der Kurvenzug der α. In Wahrheit wird natürlich dieser Zug keine Diskontinuität zeigen, sondern mit abnehmendem T erst langsam, dann sehr rasch wachsen. Auch in diesem Falle aber wird, wie im vorliegenden Diagramm, der mittlere Ausdehnungscoëffizient zwischen 0^0 und -200^0 sich von dem zwischen 0^0 und höheren Temperaturen nur wenig unterscheiden. Dass dies der Fall sein muss, ersieht man auch daraus, dass die korrigierten Volumina in obiger Tabelle sich von den aus den Gasgesetzen berechneten nur sehr wenig unterscheiden. Dass der Einfluss dieser Abweichung des Ausdehnungscoëffizienten des Sauerstoffdampfes vom Gasgesetz in demselben Sinne geht, wie er sich aus der direkten Dewar'schen Bestimmung ergibt, ist schon oben erwähnt worden. Man wird also annehmen müssen, dass der Ausdehnungscoëffizient von Sauerstoffdampf in der Nähe des Sättigungszustandes bei höheren Drucken wenig, bei tiefen Drucken aber sehr beträchtlich vom Gasgesetze abweicht, so jedoch, dass sich im mittleren Ausdehnungscoëffizienten im Intervall von 0^0 C. bis -200^0 C. keine bedeutende Änderung zeigt. Geringfügige Abweichungen dieses Ausdehnungscoëffizienten von dem der allgemeinen Gasgesetze lassen aus den beobachteten Werten von $\frac{dr}{d\vartheta}$ eine positive, möglich erscheinende spezifische Wärme des gesättigten Sauerstoffdampfes berechnen.

Sehr rasch lässt sich die Berechnung der spezifischen Wärme des gesättigten Stickstoffdampfes erledigen. Da nach den Resultaten der Tabelle VII eine erhebliche Abweichung des Stickstoffdampfes vom Gasgesetz erst in dem kleinen Intervall der letzten 30 mm vor der Verfestigung zu erwarten ist, so kann man sich zur Berechnung von c_1 der einfachen Formel

$$c_1 = c_2 + \frac{dr}{d\vartheta}$$

bedienen. Da $\frac{dr}{d\vartheta}$ bei Stickstoff konstant $= -0{,}243$ (S. 45) und $c_2 = 0{,}430$ (S. 46) ist, so ergibt sich für spezifische Wärme des Stickstoffdampfes der konstante Wert

$$c_1 = \text{konstant} = 0{,}187.$$

Ausser der im vorhergehenden betrachteten spezifischen Wärme des Dampfes bei konstanten Volumen hat bekanntlich Clausius eine andere Grösse als spezifische Wärme des gesättigten Dampfes definiert, nämlich diejenige Wärmemenge, die der Masseneinheit des Dampfes zugeführt werden muss, damit er bei einer Temperaturerhöhung von 1^0 gerade gesättigt bleibt. Diese Grösse ist für alle Vorgänge, bei denen gesättigter Dampf adiabatisch expandiert oder komprimiert wird, von Bedeutung, denn sie entscheidet, ob bei adiabatischer Volumveränderung ein gesättigter Dampf überhitzt oder übersättigt wird. Bekanntlich tritt bei adiabatischer Volumvergrösserung der erstere Fall ein, wenn die oben definierte spezifische Wärme positives Vorzeichen besitzt, dagegen der zweite Fall, Übersättigung des Dampfes und damit Kondensation, wenn sie negatives Vorzeichen hat. In der Physik der Atmosphäre handelt es sich bei auf- und absteigenden Gasströmen um adiabatische Volumveränderungen. Die Kondensation der in der Luft vorhandenen Dämpfe — in den unteren Regionen des Wasserdampfes — also die Wolkenbildung wird von dem Vorzeichen dieser spezifischen Wärme abhängig sein. Es fragt sich nun, ob in den hohen Regionen der Atmosphäre, in denen sich gesättigter Sauerstoff- und Stickstoffdampf finden kann, eine Wolkenbildung desselben analog der Bildung der Wasserwolken möglich ist. Diese Frage ist für kosmologische Probleme, insbesondere auch für die Bestimmung der Höhe der Atmosphäre von Interesse. Ihre Beantwortung hängt wesentlich ab von den Vorzeichen der spezifischen Wärme des gesättigten Dampfes. Aus der Clausius'schen Definition ergibt sich zur Berechnung derselben die Formel

$$h = c_2 + \frac{dr}{d\vartheta} - \frac{r}{\vartheta}.$$

Für Sauerstoff ist das Glied $\frac{r}{\vartheta}$ für atmosphärischen Druck ca. 0,60 und nimmt von da an beständig zu. Da ausserdem c_2 nur 0,35 beträgt und $\frac{dr}{d\vartheta}$, von normalem Druck an negativ, bei abnehmendem Druck im Negativen fortwährend wächst, so hat h einen mit abnehmendem Druck seinem absoluten Betrage nach stets wachsenden negativen Wert.

Für Stickstoff hat $\frac{r}{\vartheta}$ bei 700 mm den Wert 0,6 und nimmt mit abnehmendem Drucke bis zum Erstarrungspunkt bis 0,8 zu. Da $c_2 = 0{,}43$, also kleiner als 0,6 ist und ausserdem $\frac{dr}{d\vartheta}$ ebenfalls stets negativ ist ($= -0{,}24$), so hat auch für Stickstoff die spezifische Wärme des gesättigten Dampfes stets negatives Vorzeichen. Es ist sonach möglich, dass sich in den oberen Schichten der Atmosphäre eine Bildung von Sauerstoff- und Stickstoffwolken vollzieht, die der der Wasserwolken in den unteren Schichten analog ist.

§ 7.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode zur Bestimmung der Verdampfungswärme verflüssigter (homogener) Gase bei verschiedenen Drucken ausgearbeitet, bei der die durch Absaugen unter geringen Druck gesetzte Flüssigkeit elektrisch geheizt wird. Die Menge der durch den Strom verdampften Flüssigkeit kann dadurch bestimmt werden, dass das Verdampfungsgefäss an einer Wage hängt und durch Schlauch- und Drahtleitung mit den übrigen Messapparaten und der Stromquelle verbunden ist.

Die Genauigkeit der unter Berücksichtigung verschiedener Korrektionen erhaltenen Resultate kann zu 0,3 % angegeben werden.

2. Gleichzeitig konnte die spezifische Wärme der Flüssigkeit bestimmt werden, indem die abgekühlte Flüssigkeit, deren Temperatur gemessen war, plötzlich wieder unter atmosphä-

rischen Druck gesetzt und die dem Temperaturanstieg bis zum normalen Siedepunkt entsprechende Wärmemenge, durch elektrische Heizung zugeführt, bestimmt wurde.

3. Endlich erlaubte die Methode durch gleichzeitige Druck- und Temperaturbestimmung eine Feststellung der Dampfspannungskurve. Dabei ergaben sich tiefere Temperaturen als von früheren Beobachtern angegeben sind. Da demnach die Bestimmungen von Störungen durch Überhitzung frei zu sein schienen, wurden sie als richtig angenommen.

4. Als Verdampfungswärme bei normalem Siedepunkt ergab sich:

Für Sauerstoff $r_{760\ mm/-182{,}4^\circ C} = 52{,}02 \pm 0{,}15$ cal.

Für Stickstoff $r_{760\ mm/-196{,}67^\circ C} = 48{,}58 \pm 0{,}18$ cal.

5. Die Verdampfungswärme von Sauerstoff nimmt mit abnehmender Temperatur erst langsam, dann sehr rasch zu; $\frac{dr}{d\vartheta}$ geht von $-0{,}10$ $\frac{cal}{Grad}$ bei $-182{,}9^\circ$ C bis $-1{,}22$ $\frac{cal}{Grad}$ bei $-201{,}5^\circ$ C.

Die Verdampfungswärme von Stickstoff nimmt proportional mit abnehmender Temperatur zu. Als $\frac{dr}{d\vartheta}$ ergab sich

$$\frac{dr}{d\vartheta} = \text{konstant} = -0{,}243.$$

6. Die spezifische Wärme beträgt

für flüssigen Sauerstoff: $0{,}347 \pm 0{,}014$ $\frac{cal}{g \times Grad}$ zwischen -183° C und -200° C

für flüssigen Stickstoff: $0{,}430 \pm 0{,}008$ $\frac{cal}{g \times Grad}$ zwischen -196° C und -208° C.

7. Die Resultate der Anwendung der Clapeyron'schen Gleichung auf Sauerstoff legen die Vermutung nahe, dass bei der gebräuchlichen Art der Dampfspannungsbestimmung von Sauerstoff Siedeverzüge nicht zu vermeiden sind. Die Kondensationsmethode nach Travers ist von diesem Fehler frei.

8. Stickstoffdampf scheint nach den Anwendungsresultaten der Clapeyron'schen Formel von 760 mm bis 120 mm dem

Gasgesetze gut zu gehorchen. Von 120 mm bis 90 mm zeigen sich Abweichungen.

9. Die Berechnung der spezifischen Wärme des Sauerstoffdampfes bei konstantem Druck führt zu der Annahme einer mit abnehmendem Druck wachsenden Abweichung desselben vom Gasgesetz, in dem Sinne, dass der Ausdehnungscoëffizient mit abnehmendem Druck zunimmt. Da diese Abweichung experimentell nicht bestimmt ist, kann ein genauer Wert der spezifischen Wärme des Dampfes nicht angegeben werden.

10. Die spezifische Wärme des gesättigten Stickstoffdampfes bei konstantem Druck ist konstant und beträgt $0{,}187 \frac{\text{cal}}{\text{g} \times \text{Grad}}$.

11. Die von Clausius eingeführte spezifische Wärme des gesättigten Dampfes hat für Sauerstoff und Stickstoff negatives Vorzeichen. Ihr absoluter Betrag nimmt mit abnehmendem Drucke zu. Die Bildung von Sauerstoff- und Stickstoffwolken in den oberen Schichten der Atmosphäre erscheint demnach möglich.

München, physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

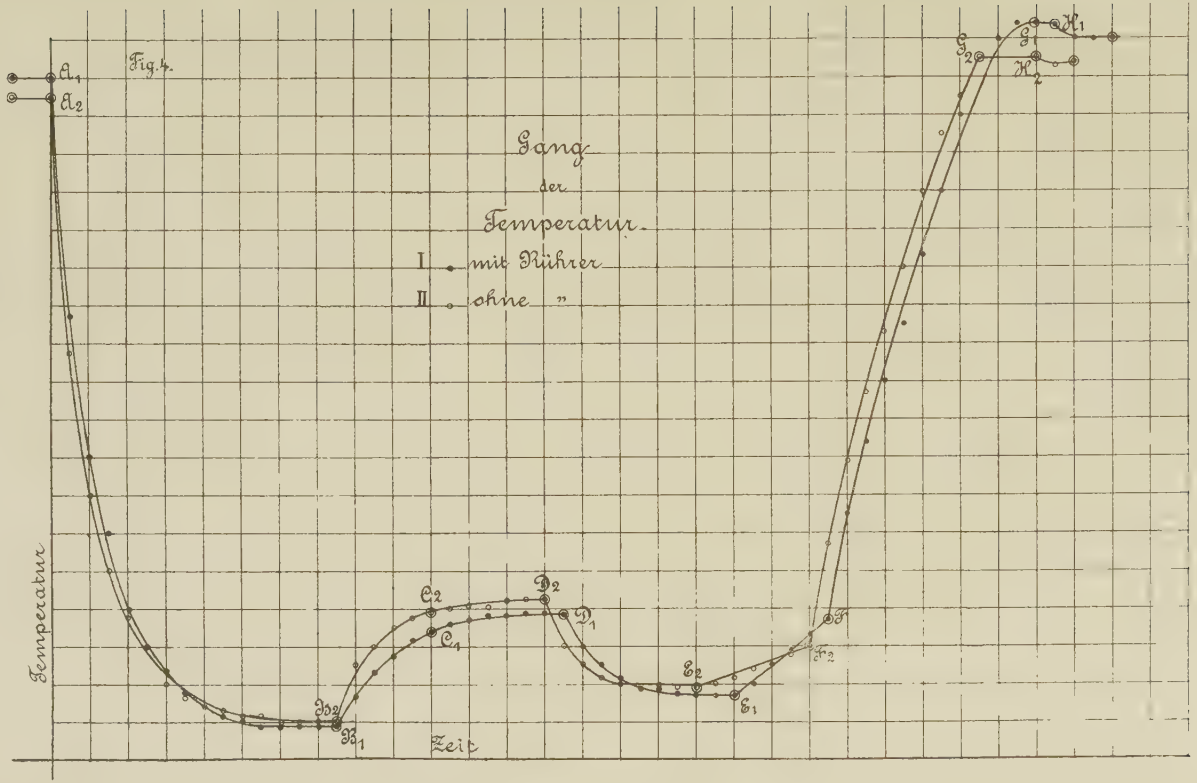
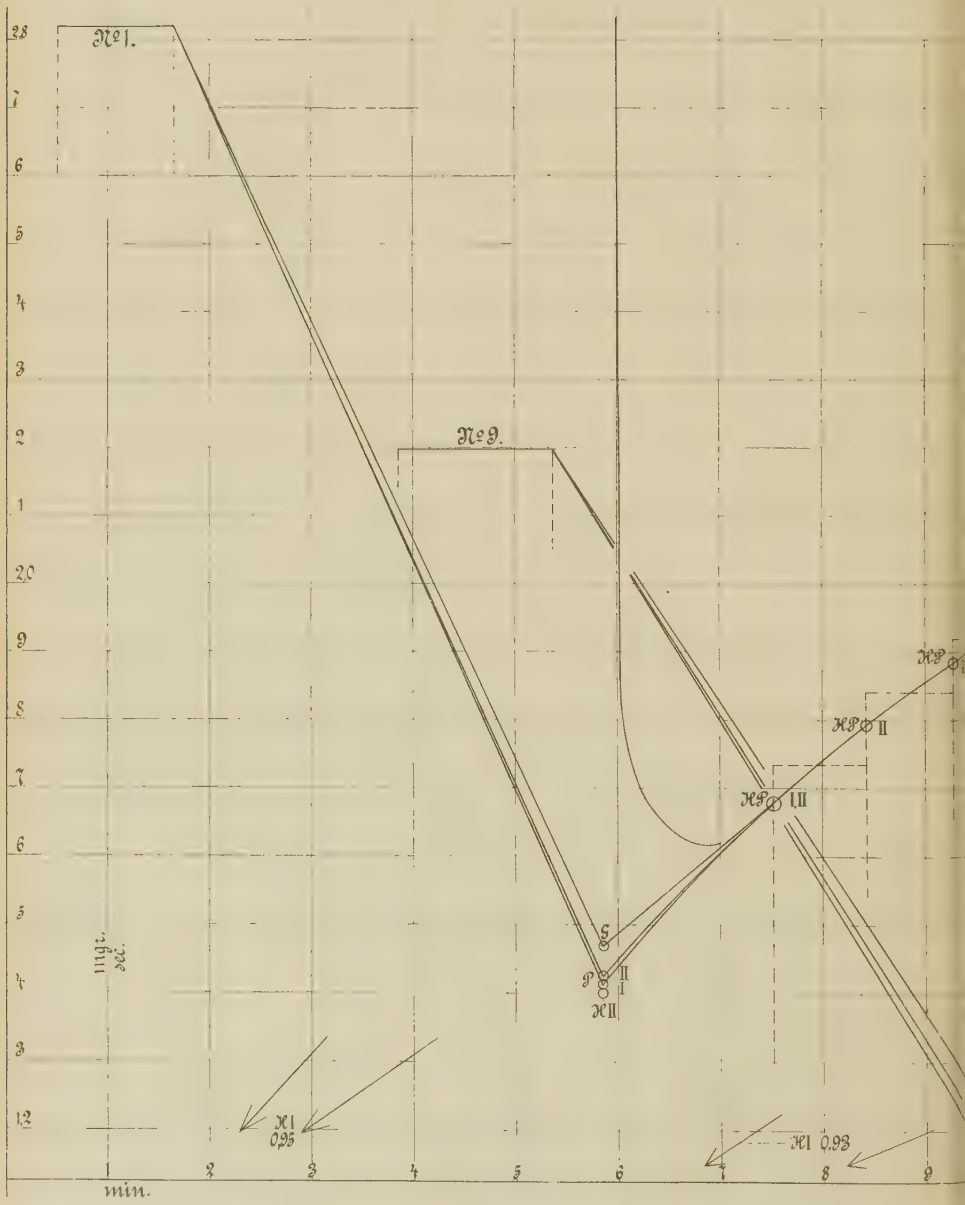


Fig. 4.
Gang der Temperatur.
I mit Rührer
II ohne "
Temperatur
Zeit
A1
A2
B2
B1
C2
C1
D2
D1
E2
E1
F2
F1
G2
G1
K2
K1



№ 1.
№ 9.
mgr. sec.
min.
HP
HP II
HP I,II
S
P II I
HII
HI 0,95
HI 0,93

Taf. II.

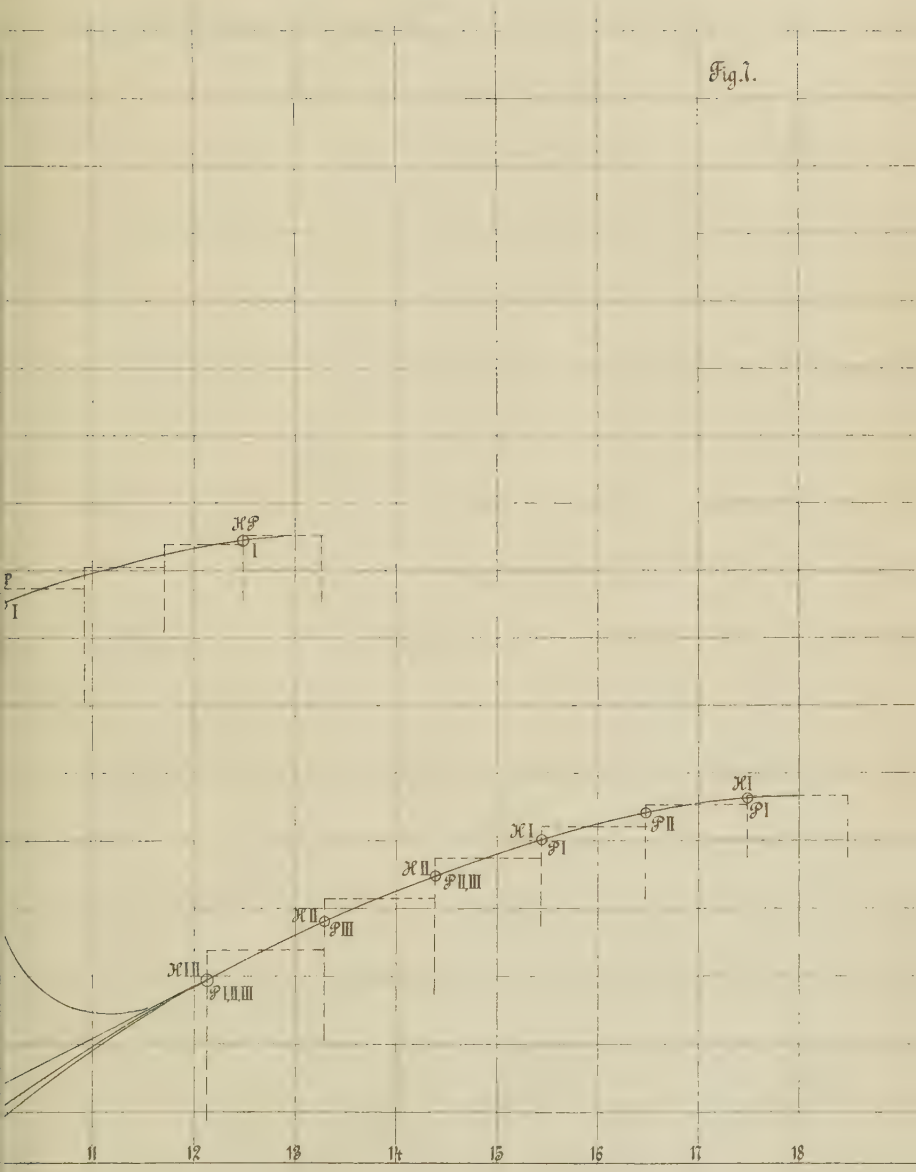


Fig. 1.
HP
I
P
I
HI
PI
PII
HI
PI
HII
PII,III
HII
PIII
HI,II
PI,II,III
11
12
13
14
15
16
17
18

-211
-210
-200
-190
-188
Temperatur Grad C
Druck in mm Hg
40
60
80
100
20
40
60
80
200
20
40
60
80
300
20
40

Fig 8

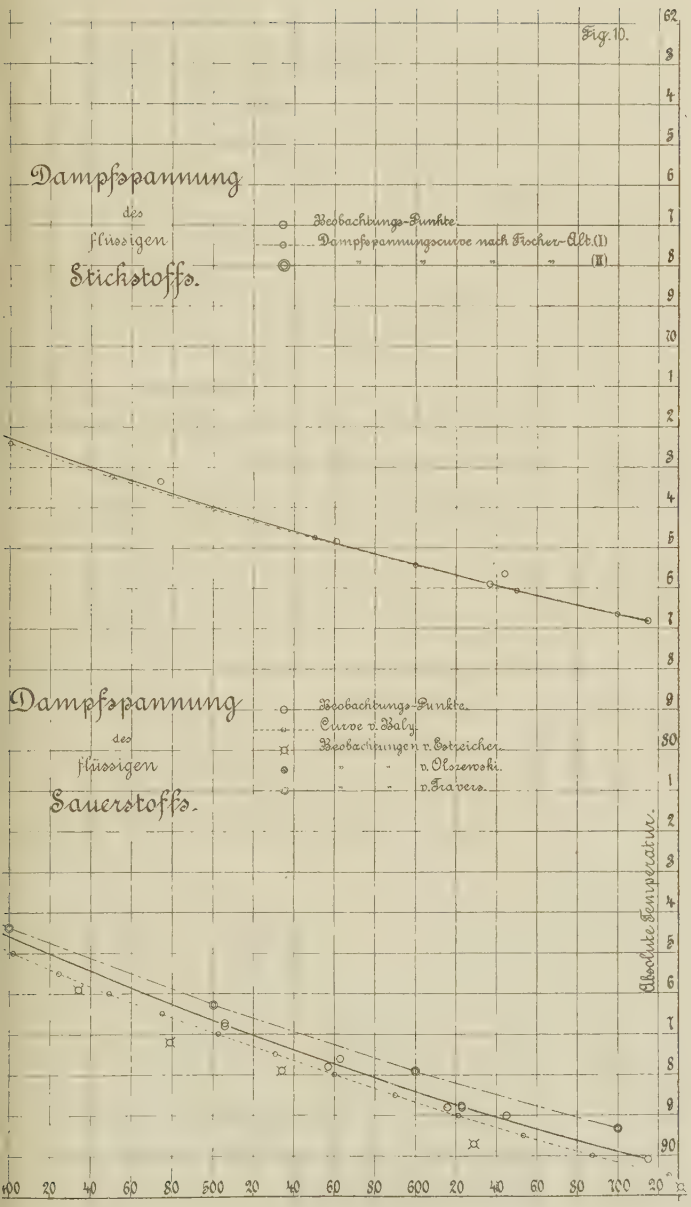


Fig. 10.
Dampfspannung
des
flüssigen
Stickstoffs.
Beobachtungs-Punkte.
Dampfspannungscurve nach Fischer-Alt. (I)
" " " " " (II)
Dampfspannung
des
flüssigen
Sauerstoffs.
Beobachtungs-Punkte.
Curve v. Baly.
Beobachtungen v. Estreicher.
" - v. Olszewski.
" - v. Travers.
Absolute Temperatur.
62
3
4
5
6
7
8
9
70
1
2
3
4
5
6
7
8
9
80
1
2
3
4
5
6
7
8
9
90
400 20 40 60 80 500 20 40 60 80 600 20 40 60 80 700 20

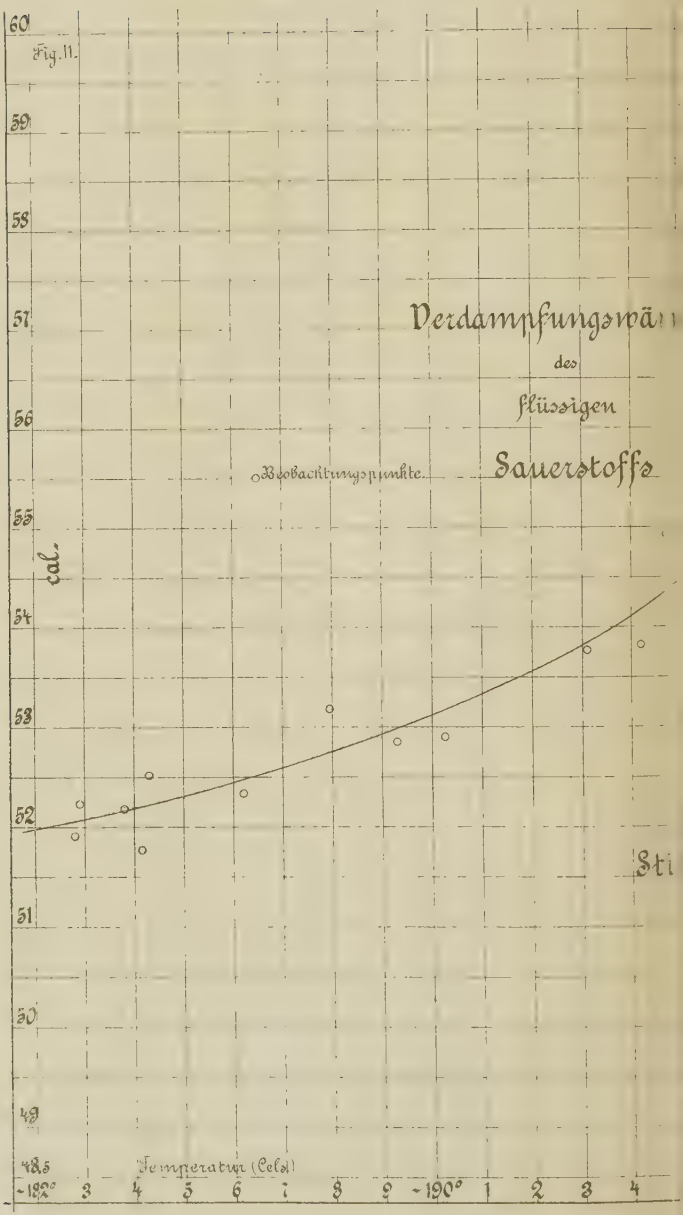


Fig. 11.
Verdampfungswä
des
flüssigen
Sauerstoffs
Beobachtungspunkte.
cal.
Sti
Temperatur (Cels.)
-182°
-190°

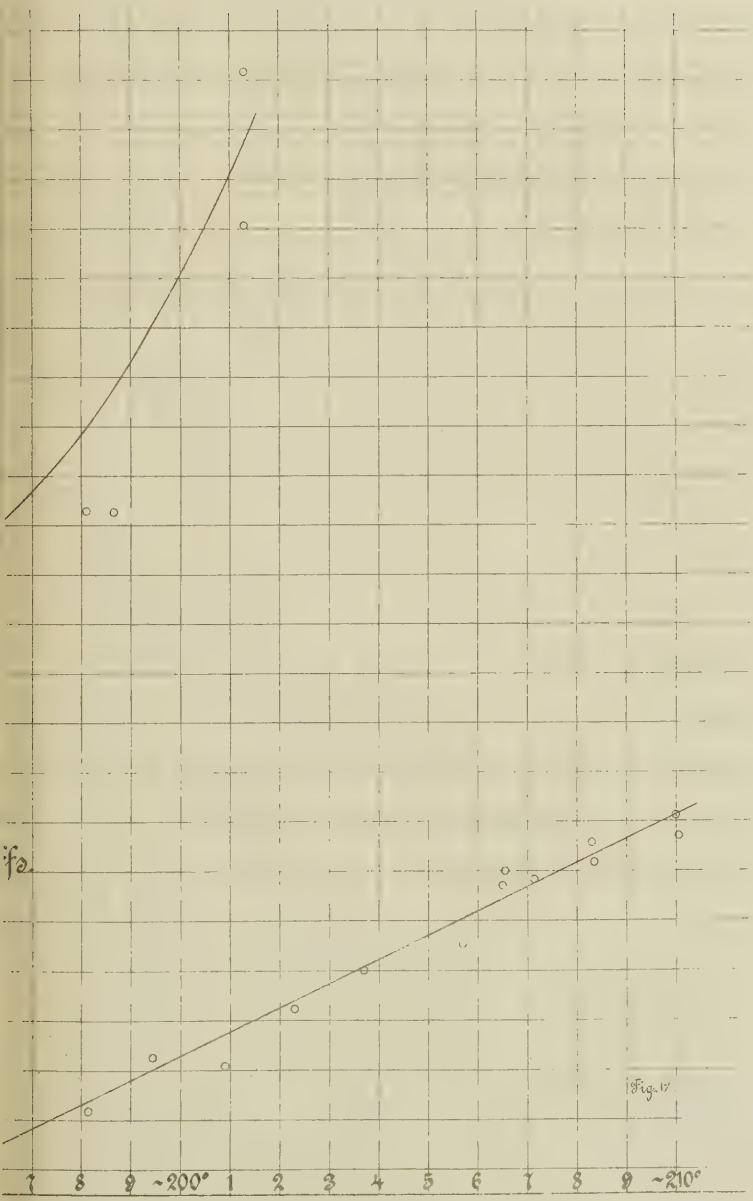


Fig. 17

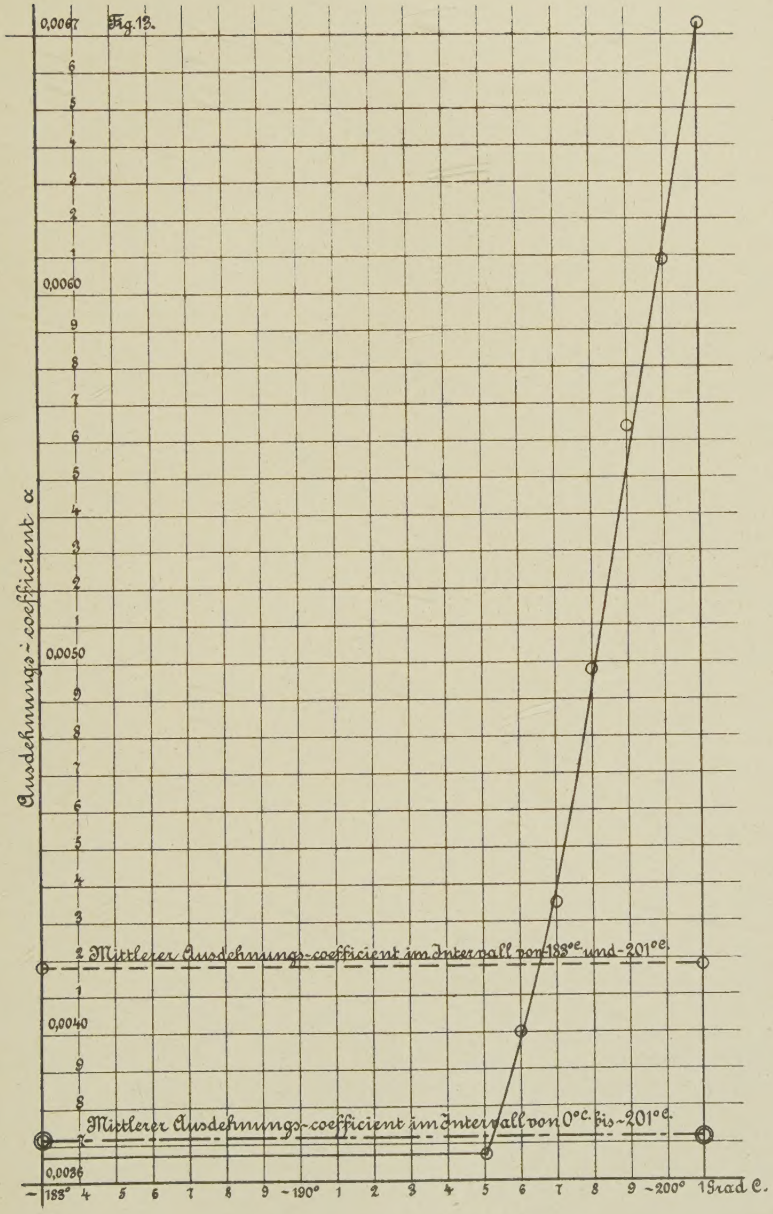


Fig. 13.
Ausdehnungs-coefficient α
0,0067
0,0060
0,0050
0,0040
0,0036
Mittlerer Ausdehnungs-coefficient im Intervall von -188°C. und -201°C.
Mittlerer Ausdehnungs-coefficient im Intervall von 0°C. bis -201°C.
-188° -190° -200°
Grad C.